

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. (2 puntos)

- a) Complete la siguiente tabla con el valor o los valores posibles para varias combinaciones de números cuánticos. Explique razonadamente el porqué de los valores que introduce. (1 punto)

	n	l	m_l	m_s
A		2	0	+1/2
B		0		-1/2
C	3		2	-1/2
D	2	1		+1/2

- b) ¿Qué combinación de números cuánticos (A-D) del apartado anterior sería posible para el electrón más energético de un elemento del grupo 17 en su estado fundamental? Indique de qué elemento se trataría y escriba su configuración electrónica completa en su estado fundamental. Justifique todas las respuestas. (1 punto)

2. (2 puntos) Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) Las moléculas AlCl_3 y PCl_3 tienen la misma geometría y las dos son polares. (1 punto)
b) El anión S^{2-} tiene un radio iónico menor que el del anión Cl^- . (0,5 puntos)
c) Las siguientes especies son isoelectrónicas: K^+ , Ar y Cl^- . (0,5 puntos)

3. (2 puntos) En el laboratorio se encuentra una botella con una disolución de HNO_3 en cuya etiqueta se indica que es del 35% de riqueza en masa y que tiene una densidad de $1,12 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- a) Calcule la concentración molar de la disolución de HNO_3 de la botella. (0,75 puntos)
b) Se quieren neutralizar 10 mL de esa disolución de HNO_3 , y para ello se añaden 300 mL de una disolución 0,25 M de NaOH . ¿Se ha logrado una neutralización exacta? Calcule el pH de la disolución resultante. (Suponga que los volúmenes son aditivos) (1,25 puntos)

Datos: Masas atómicas: H = 1, N = 14, O = 16.

4. (2 puntos)

- a) Se preparan dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos, HA y HB. Al analizar las concentraciones en cada equilibrio, se observa que la $[\text{A}^-]$ es menor que la $[\text{B}^-]$. ¿Cuál de los dos ácidos, HA o HB, será el ácido más débil? ¿Y cuál de ellos tendrá la K_a más grande? Razone la respuesta. (0,8 puntos)
b) Ordene de menor a mayor valor de pH las disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO_2 , NH_4Cl , HNO_3 , NaCl , KOH . Razone la respuesta. (1,2 puntos)
Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-4}$

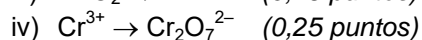
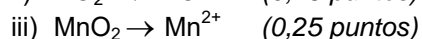
5. (2 puntos) A una muestra de latón (aleación de Zn^0 y Cu^0) se le añade ácido clorhídrico:

- a) ¿El ácido clorhídrico reaccionará con ambos metales? Razone la respuesta. Escriba y ajuste sólo la reacción o reacciones que se producirían de forma espontánea. (1 punto)
b) Al tratar 35 g de latón con ácido clorhídrico, se desprenden 5,2 L de hidrógeno gas, medidos a 760 mm Hg y 25°C . Calcule la composición de la aleación, exprésela como porcentaje en masa de Zn y de Cu. (1 punto)

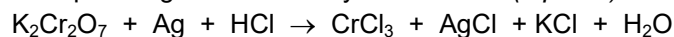
Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Masas atómicas: Zn = 65,4, Cu = 63,5. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6. (2 puntos)

a) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes semirreacciones (no ajustadas) corresponden a una oxidación o a una reducción:

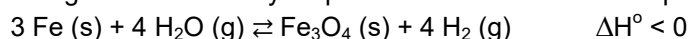


b) Ajuste la siguiente reacción por el método del ión-electrón, tanto en su forma iónica como molecular, e indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)



7. (2 puntos)

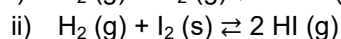
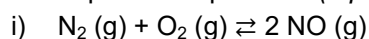
a) Considere la siguiente reacción y responda razonadamente a las preguntas planteadas:



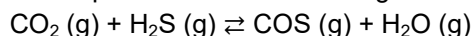
i) ¿Qué efecto tendría en el equilibrio un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)

ii) Si se añade más H_2O , ¿el rendimiento de la reacción se verá afectado? ¿en qué sentido? (0,5 puntos)

b) ¿Cómo afectará al equilibrio de las siguientes reacciones un aumento de volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante? ¿Este cambio modificará la K_c de las reacciones? Justifique las respuestas. (1 punto)



8. (2 puntos) En un recipiente de 3 L se introducen 15,4 g de CO_2 y una cantidad desconocida de H_2S , y se calienta todo a $425^\circ C$. El equilibrio que se establece es el siguiente:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total del sistema es de 11,5 atm y hay 12 g de COS. Calcule:

a) Los gramos de H_2S que se introdujeron inicialmente. (1,2 puntos)

b) El valor de K_c y K_p a esa temperatura. (0,8 puntos)

Datos: Masas atómicas: C = 12, O = 16, S = 32, H = 1. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

9. (2 puntos) La combustión de metanol líquido (CH_3OH) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, y la entalpía molar estándar de la reacción es de -726 kJ/mol .

a) Escriba y ajuste la ecuación de combustión del metanol. (0,5 puntos)

b) Calcule la entalpía molar de formación del metanol. (0,5 puntos)

c) Calcule la entropía de la reacción y justifique si la reacción será espontánea en condiciones estándar ($T = 298 \text{ K}$). (1 punto)

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $CO_2 (g) = -393,5$; $H_2O (l) = -285,8$

S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $CH_3OH (l) = 126,8$; $O_2 (g) = 205,1$; $CO_2 (g) = 213,8$; $H_2O (l) = 69,9$

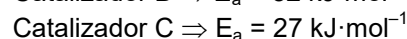
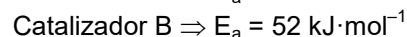
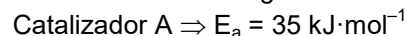
10. (2 puntos) La reacción química para la obtención de trióxido de azufre: $2 SO_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 SO_3 (g)$, es de tercer orden respecto al SO_2 y de primer orden respecto al O_2 . Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad e indique el orden global de la reacción. (0,5 puntos)

b) ¿Cómo se conseguiría aumentar más la velocidad de reacción, duplicando la concentración de SO_2 o la de O_2 ? (0,5 puntos)

c) ¿La velocidad de la reacción permanecerá constante en el transcurso de la reacción? (0,5 puntos)

d) Se determina la energía de activación para esta reacción con distintos catalizadores obteniéndose:



¿Cuál de estos catalizadores habría que usar para que la reacción vaya más rápida? (0,5 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. (2 puntos)

- a) Complete la siguiente tabla con el valor o los valores posibles para varias combinaciones de números cuánticos. Explique razonadamente el porqué de los valores que introduce. (1 punto)

	n	l	m_l	m_s
A		2	0	+1/2
B		0	0	-1/2
C	3	2	2	-1/2
D	2	1		+1/2

- b) ¿Qué combinación de números cuánticos (A-D) del apartado anterior sería posible para el electrón más energético de un elemento del grupo 17 en su estado fundamental? Indique de qué elemento se trataría y escriba su configuración electrónica completa en su estado fundamental. Justifique todas las respuestas. (1 punto)

RESPUESTA

- a) **Combinación A** \Rightarrow Como $l = 2$ y los valores de $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n podría ser 3 o superior. Si contestan sólo $n = 3$ se considerará correcto. **(0,25 puntos)**
Combinación B \Rightarrow Si $l = 0$, como los valores de $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n podría tener un valor igual o superior a 1. Si contestan sólo $n = 1$ se considerará correcto. Por otro lado, como $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, $m_l = 0$. **(0,25 puntos)**
Combinación C \Rightarrow Si $n = 3$, el valor de $l = 0, 1$ y 2 . Sin embargo, al ser $m_l = 2$, como $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, sólo es posible que $l = 2$. **(0,25 puntos)**
Combinación D \Rightarrow Como $l = 1$, y $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, los valores posibles de $m_l = -1, 0$ y $+1$. **(0,25 puntos)**

	n	l	m_l	m_s
A	≥ 3	2	0	+1/2
B	≥ 1	0	0	-1/2
C	3	2	2	-1/2
D	2	1	-1, 0, +1	+1/2

- b) Los elementos del grupo 17 son los halógenos, y tienen una configuración electrónica de su capa más externa que es $ns^2 np^5$. Por lo tanto, el electrón más energético se colocaría en un orbital p, que corresponde a un valor de $l = 1$. La única combinación que cumple con ese valor es la **D**. **(0,4 puntos)**
 Como $n = 2$, sería el halógeno perteneciente al 2º periodo, por lo tanto, es el **flúor**. **(0,4 puntos)**
 Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^5$. **(0,2 puntos)**

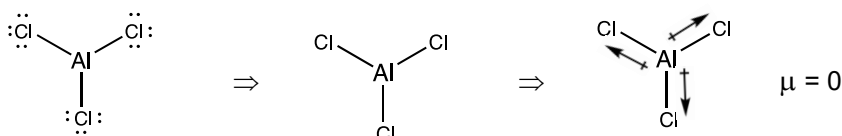
2. **(2 puntos)** Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
- Las moléculas AlCl_3 y PCl_3 tienen la misma geometría y las dos son polares. (1 punto)
 - El anión S^{2-} tiene un radio iónico menor que el del anión Cl^- . (0,5 puntos)
 - Las siguientes especies son isoelectrónicas: K^+ , Ar y Cl^- . (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) **Falso.**

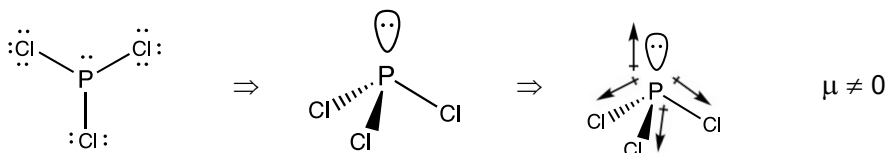
El AlCl_3 tiene una geometría triangular plana. **(0,25 puntos)**

En esta molécula, aunque los enlaces Al-Cl son polares, debido a su geometría, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da un valor de cero, por lo que la molécula no es polar. **(0,25 puntos)**



El PCl_3 tiene una geometría de pirámide trigonal. **(0,25 puntos)**

Los enlaces P-Cl son polares, además, debido a la geometría de la molécula la suma vectorial de todos los momentos dipolares da un valor distinto de cero, por lo que la molécula es polar. **(0,25 puntos)**

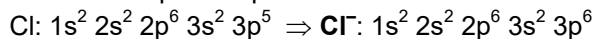
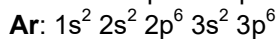
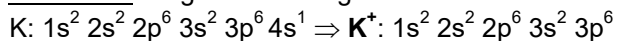


- b) **Falso.** Los dos elementos se sitúan en el 3º periodo de la tabla periódica, y el radio atómico disminuye al avanzar en un periodo, por lo que el radio atómico del S será mayor que el del Cl. **(0,2 puntos)**

Por otro lado, un anión tiene un radio mayor que el átomo neutro del que procede. Esta diferencia de tamaño es mayor cuanto mayor es la carga negativa del anión. Así, el radio del anión S^{2-} es mayor que el del S, y el radio del Cl^- es mayor que el del Cl. **(0,2 puntos)** En consecuencia, el anión S^{2-} tendrá un radio iónico mayor que el Cl^- . **(0,1 puntos)**

Nota: La justificación también puede hacerse basándose en que los dos iones son isoelectrónicos y que la carga nuclear es mayor en el Cl que en el S, por lo que los electrones serán atraídos más intensamente por el núcleo en el caso del Cl^- , siendo éste el que tenga un menor radio iónico.

- c) **Verdadero.** Según sus configuraciones electrónicas:



Por lo tanto, todas las especies tienen la misma configuración electrónica con 18 electrones, son isoelectrónicas. **(0,5 puntos)**

3. **(2 puntos)** En el laboratorio se encuentra una botella con una disolución de HNO_3 en cuya etiqueta se indica que es del 35% de riqueza en masa y que tiene una densidad de $1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

a) Calcule la concentración molar de la disolución de HNO_3 de la botella. (0,75 puntos)

b) Se quieren neutralizar 10 mL de esa disolución de HNO_3 , y para ello se añaden 300 mL de una disolución 0,25 M de NaOH. ¿Se ha logrado una neutralización exacta? Calcule el pH de la disolución resultante. (Suponga que los volúmenes son aditivos) (1,25 puntos)

Datos: Masas atómicas: H = 1, N = 14, O = 16.

RESPUESTA

- a) Cálculo de la concentración de HNO₃: **(0,75 puntos)**

$$\frac{35 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \times \frac{1,12 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

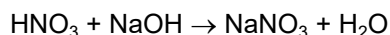
$$[\text{HNO}_3] = 6,22 \text{ M}$$

- b) Cálculo de las cantidades iniciales **(0,25 puntos)**

$$6,22 \text{ M} = n / 0,01 \text{ L} \Rightarrow n = 0,062 \text{ mol de HNO}_3$$

$$0,25 \text{ M} = n / 0,3 \text{ L} \Rightarrow n = 0,075 \text{ mol de NaOH}$$

Determinación del reactivo limitante (o del que está en exceso) **(0,25 puntos)**



1 mol de HNO₃ reacciona con 1 mol de NaOH. 0,075 moles de NaOH consumirían 0,075 moles de HNO₃, pero no hay suficiente, por lo que el HNO₃ es el reactivo limitante y el NaOH estaría en exceso. Por lo tanto, no se ha logrado una neutralización exacta.

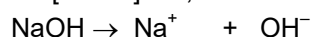
Cantidad de NaOH que queda sin reaccionar. **(0,25 puntos)**

$$0,062 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HNO}_3} = 0,062 \text{ mol de NaOH reaccionan.}$$

$$0,075 \text{ mol} - 0,062 \text{ mol} = 0,013 \text{ mol de NaOH quedan sin reaccionar.}$$

Cálculo del pH. **(0,5 puntos)**

$$\text{Volumen total} = 0,31 \text{ L} \Rightarrow [\text{NaOH}] = 0,013 \text{ mol} / 0,31 \text{ L} = 0,041 \text{ M}$$



$$\text{Conc. Inicial} \quad 0,041 \quad - \quad -$$

$$\text{Conc. Final} \quad - \quad 0,041 \quad 0,041$$

$$\text{Cálculo del pOH: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]; \text{ pOH} = 1,38$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{ así pH} = 14 - 1,38 = 12,62$$

4. **(2 puntos)**

- a) Se preparan dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos, HA y HB. Al analizar las concentraciones en cada equilibrio, se observa que la [A⁻] es menor que la [B⁻]. ¿Cuál de los dos ácidos, HA o HB, será el ácido más débil? ¿Y cuál de ellos tendrá la K_a más grande? Razone la respuesta. **(0,8 puntos)**
- b) Ordene de menor a mayor valor de pH las disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO₂, NH₄Cl, HNO₃, NaCl, KOH. Razone la respuesta. **(1,2 puntos)**
Datos: K_b (NH₃) = 1,8 · 10⁻⁵; K_a (HNO₂) = 4,4 · 10⁻⁴

RESPUESTA

- a) Los ácidos débiles sólo se disocian parcialmente, y lo hacen según su grado de disociación:

$$\alpha = \text{cantidad reactivo disociado} / \text{cantidad inicial de reactivo}$$

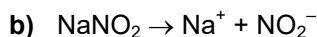
Cuánto menor es el grado de disociación, más débil es un ácido y más pequeña será su K_a.

(0,3 puntos)

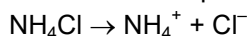
La cantidad inicial de reactivos es la misma en los dos casos por ser disoluciones de la misma concentración, y la cantidad de reactivo disociado vendrá dada por [A⁻] y [B⁻]. Como [A⁻] < [B⁻], el grado de disociación de HA será menor, por lo tanto, el ácido más débil será HA. **(0,25 puntos)**

De la misma forma, al tener HB un mayor grado de disociación, su K_a será mayor. **(0,25 puntos)**

Nota: Si la explicación se hace planteando los equilibrios y analizando las K_a de cada ácido, también será correcto.



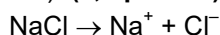
El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión NO_2^- es la base conjugada del HNO_2 (ácido débil) y se hidroliza ($\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico ($\text{pH} > 7$). **(0,25 puntos)**



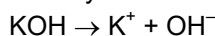
El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dándole a la disolución un pH ácido ($\text{pH} < 7$). **(0,25 puntos)**



El HNO_3 es un ácido fuerte, estará totalmente dissociado y su disolución tendrá un pH ácido ($\text{pH} < 7$). **(0,1 puntos)**



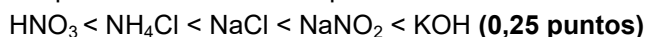
El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. La disolución tendrá un pH neutro ($\text{pH} = 7$). **(0,25 puntos)**



El KOH es una base fuerte, estará totalmente dissociada, y su disolución tendrá un pH básico ($\text{pH} > 7$). **(0,1 puntos)**

La disolución del ácido fuerte (HNO_3) será la disolución ácida de menor pH, y la disolución de base fuerte (KOH) será la disolución básica de mayor pH.

Así por orden creciente de pH:



5. **(2 puntos)** A una muestra de latón (aleación de Zn^0 y Cu^0) se le añade ácido clorhídrico:

a) ¿El ácido clorhídrico reaccionará con ambos metales? Razone la respuesta. Escriba y ajuste sólo la reacción o reacciones que se producirían de forma espontánea. *(1 punto)*

b) Al tratar 35 g de latón con ácido clorhídrico, se desprenden 5,2 L de hidrógeno gas, medidos a 760 mm Hg y 25 °C. Calcule la composición de la aleación, exprésela como porcentaje en masa de Zn y de Cu. *(1 punto)*

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Masas atómicas: Zn = 65,4, Cu = 63,5. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

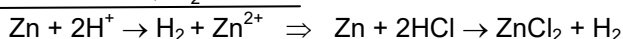
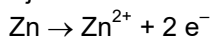
a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Si el HCl reaccionara con el Zn: ¿ $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$?

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V}$ **(0,2 puntos)**

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, se producirá una reacción espontánea entre la disolución de ácido clorhídrico y el Zn del latón. **(0,2 puntos)**

Ajuste de la reacción: **(0,2 puntos)**



Nota: No hace falta que hagan un ajuste por el método del ión-electrón y tampoco que escriban la ecuación molecular, si el ajuste iónico es correcto se darán los 0,2 puntos.

Si el HCl reaccionara con el Cu: ¿ $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$?

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V}$ **(0,2 puntos)**

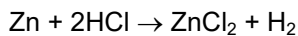
Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, no se producirá reacción entre el ácido clorhídrico y el Cu del latón. **(0,2 puntos)**

b) Cálculo de la cantidad de moles de H₂ gas liberados:

$$760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 5,2}{0,082 \cdot 298} = 0,21 \text{ mol H}_2 \text{ (0,3 puntos)}$$

Cantidad de Zn que habrá reaccionado para producir los 0,21 mol de H₂:



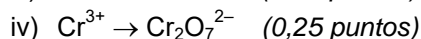
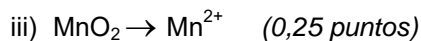
$$0,21 \text{ mol de H}_2 \times \frac{1 \text{ mol de Zn}}{1 \text{ mol de H}_2} \times \frac{65,4 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}} = 13,7 \text{ g de Zn han reaccionado (0,4 puntos)}$$

Composición del latón:

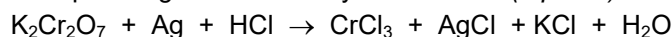
$$\frac{13,7 \text{ g de Zn}}{35 \text{ g de latón}} \times 100 = 39\% \text{ de Zn, y por lo tanto } 61\% \text{ de Cu. (0,3 puntos)}$$

6. (2 puntos)

a) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes semirreacciones (no ajustadas) corresponden a una oxidación o a una reducción:



b) Ajuste la siguiente reacción por el método del ión-electrón, tanto en su forma iónica como molecular, e indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)



RESPUESTA

a) i) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

El azufre pasa de S(0) a S(VI), el azufre aumenta su número de oxidación, pierde electrones, por lo tanto, se trata de una oxidación. (0,25 puntos)

ii) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$

El nitrógeno pasa de N(III) a N(II), el nitrógeno disminuye su número de oxidación, gana electrones, por lo tanto, se trata de una reducción. (0,25 puntos)

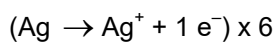
iii) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

El manganeso pasa de Mn(IV) a Mn(II), el manganeso disminuye su número de oxidación, gana electrones, por lo tanto, se trata de una reducción. (0,25 puntos)

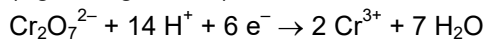
iv) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

El cromo pasa de Cr(III) a Cr(VI), el cromo aumenta su número de oxidación, pierde electrones, por lo tanto, se trata de una oxidación. (0,25 puntos)

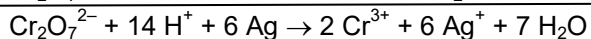
b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{AgCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$



(0,2 puntos)

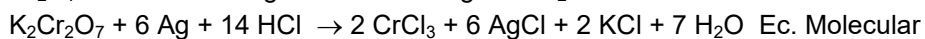


(0,2 puntos)



Ec. Iónica

(0,2 puntos)



Ec. Molecular

(0,2 puntos)

La Ag pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor.

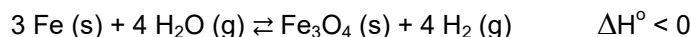
(0,1 puntos)

El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante.

(0,1 puntos)

7. (2 puntos)

a) Considere la siguiente reacción y responda razonadamente a las preguntas planteadas:



- ¿Qué efecto tendría en el equilibrio un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)
- Si se añade más H₂O, ¿el rendimiento de la reacción se verá afectado? ¿en qué sentido? (0,5 puntos)

b) ¿Cómo afectará al equilibrio de las siguientes reacciones un aumento de volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante? ¿Este cambio modificará la K_c de las reacciones? Justifique las respuestas. (1 punto)

- N₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 NO (g)
- H₂ (g) + I₂ (s) ⇌ 2 HI (g)

RESPUESTA

a) 3 Fe (s) + 4 H₂O (g) ⇌ Fe₃O₄ (s) + 4 H₂ (g) ΔH° < 0

- Principio de Le Chatelier.* Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor. (0,2 puntos)

Aplicación: Como la reacción es exotérmica (ΔH<0), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (←), hacia la formación de los reactivos. (0,3 puntos)

- Principio de Le Chatelier.* Si aumenta la cantidad de alguno de los reactivos, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo. (0,2 puntos)

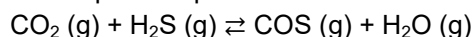
Aplicación: Si se añade más cantidad de H₂O el equilibrio se desplazará hacia la derecha (→), hacia la formación de los productos. Por lo tanto, el rendimiento sí se verá afectado, en este caso, el rendimiento aumentará. (0,3 puntos)

b) Aumentar el volumen (sin variación de la temperatura), es equivalente a disminuir la presión. Según el principio de Le Chatelier, cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. (0,25 puntos)

- N₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 NO (g) ⇒ En el producto hay 2 moles gaseosos y en los reactivos también hay 2 moles gaseosos. Como hay el mismo número de moles gaseosos a ambos lados, la modificación del volumen no va a afectar a la posición del equilibrio. (0,25 puntos)
- H₂ (g) + I₂ (s) ⇌ 2 HI (g) ⇒ En el producto hay 2 moles gaseosos mientras que en los reactivos sólo hay 1 mol gaseoso, así que al aumentar el volumen, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (→), hacia la formación de más HI. (0,25 puntos)

La K_c de las reacciones no se modificará por un cambio del volumen, las constantes de equilibrio solo dependen de la temperatura. (0,25 puntos)

8. (2 puntos) En un recipiente de 3 L se introducen 15,4 g de CO₂ y una cantidad desconocida de H₂S, y se calienta todo a 425 °C. El equilibrio que se establece es el siguiente:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total del sistema es de 11,5 atm y hay 12 g de COS. Calcule:

- Los gramos de H₂S que se introdujeron inicialmente. (1,2 puntos)
- El valor de K_c y K_p a esa temperatura. (0,8 puntos)

Datos: Masas atómicas: C = 12, O = 16, S = 32, H = 1. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

a) Moles iniciales de CO₂:

$$15,4 \text{ g} / 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,35 \text{ mol iniciales de CO}_2 \text{ (0,15 puntos)}$$

Cálculo de moles de COS en el equilibrio:

$$\text{moles COS} = x = 12 \text{ g} / 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,2 \text{ mol de COS (0,15 puntos)}$$

Planteamiento del equilibrio:

	$\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{S (g)} \rightleftharpoons \text{COS (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$				
mol Inicial	0,35	y	-	-	
mol equil.	0,35-x	y-x	x	x	Planteamiento: (0,4 puntos)
mol equil.	0,15	y-0,2	0,2	0,2	

$$\text{En el equilibrio: } P = 11,5 \text{ atm} \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{11,5 \cdot 3}{0,082 \cdot 698} = 0,6 \text{ mol totales}$$

$$\text{Moles totales: } n_T = 0,15 + y - 0,2 + 0,2 + 0,2 = 0,35 + y = 0,6 \Rightarrow y = 0,25 \text{ (0,35 puntos)}$$

Moles iniciales de H₂S = 0,25 mol

$$0,25 \text{ mol} \times 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,5 \text{ g de H}_2\text{S (0,15 puntos)}$$

b) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{CO}_2] = 0,15 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,05 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,05 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,017 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{COS}] = 0,2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,067 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,067 \text{ M (0,05 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c:

$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,067 \cdot 0,067}{0,05 \cdot 0,017} = 5,28 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \text{Como } \Delta n = 2 - 2 = 0 \quad K_p = K_c = 5,28 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

9. **(2 puntos)** La combustión de metanol líquido (CH₃OH) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, y la entalpía molar estándar de la reacción es de -726 kJ/mol.

a) Escriba y ajuste la ecuación de combustión del metanol. (0,5 puntos)

b) Calcule la entalpía molar de formación del metanol. (0,5 puntos)

c) Calcule la entropía de la reacción y justifique si la reacción será espontánea en condiciones estándar (T = 298 K). (1 punto)

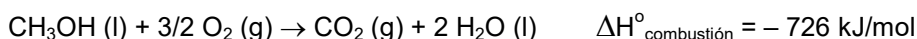
Datos: ΔH_f^o (kJ·mol⁻¹): CO₂ (g) = -393,5; H₂O (l) = -285,8

S^o (J·mol⁻¹·K⁻¹): CH₃OH (l) = 126,8; O₂ (g) = 205,1; CO₂ (g) = 213,8; H₂O (l) = 69,9

RESPUESTA

a) $\text{CH}_3\text{OH (l)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \text{ (0,5 puntos)}$

b) Cálculo de la entalpía de formación de metanol:



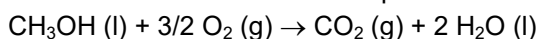
$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = -726 \text{ kJ/mol} = (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 0$$

$$\text{Despejando: } \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -239,1 \text{ kJ/mol (0,5 puntos)}$$

c) Cálculo de la variación de entropía:



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = S^\circ (\text{CO}_2) + 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2 S^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 213,8 + 2 \cdot (69,9) - 126,8 - 3/2 \cdot (205,1) = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (0,5 puntos)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r \Rightarrow \Delta G^\circ_r = -726 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \cdot (-0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1})] = -701,9 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^\circ_r < 0$, el proceso es espontáneo. (0,5 puntos)

10. (2 puntos) La reacción química para la obtención de trióxido de azufre: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, es de tercer orden respecto al SO_2 y de primer orden respecto al O_2 . Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad e indique el orden global de la reacción. (0,5 puntos)

b) ¿Cómo se conseguiría aumentar más la velocidad de reacción, duplicando la concentración de SO_2 o la de O_2 ? (0,5 puntos)

c) ¿La velocidad de la reacción permanecerá constante en el transcurso de la reacción? (0,5 puntos)

d) Se determina la energía de activación para esta reacción con distintos catalizadores obteniéndose:

$$\text{Catalizador A} \Rightarrow E_a = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Catalizador B} \Rightarrow E_a = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Catalizador C} \Rightarrow E_a = 27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

¿Cuál de estos catalizadores habría que usar para que la reacción vaya más rápida? (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) Expresión de la velocidad: $v = k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2]$ (0,25 puntos)

El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 4 (3 + 1). (0,25 puntos)

b) Utilizando la expresión de la ecuación de velocidad:

$$v' = k [2 \cdot \text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 8 \cdot k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 8 v$$

$$v' = k [\text{SO}_2]^3 [2 \cdot \text{O}_2] = 2 \cdot k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 2 v$$

Se ve que al duplicar la $[\text{SO}_2]$ la velocidad de la reacción se multiplica por 8, mientras que al duplicar la $[\text{O}_2]$ se duplica. Por lo tanto, lo más efectivo sería duplicar la $[\text{SO}_2]$. (0,5 puntos)

Nota: No hace falta calcular la relación entre velocidades para dar la respuesta por correcta, siempre que la explicación deje claro que al estar $[\text{SO}_2]$ elevada al cubo tendrá más influencia en la velocidad de la reacción.

c) No, la velocidad de la reacción irá disminuyendo durante el transcurso de la reacción ya que van disminuyendo las concentraciones de los reactivos, y la ecuación de la velocidad depende de ellas. (0,5 puntos)

d) La velocidad de una reacción aumentará si transcurre por el camino que tenga la energía de activación más baja. Por lo tanto, el catalizador C es el que hará que la reacción vaya más rápida. (0,5 puntos)

Otra explicación puede hacerse a partir de la ecuación de Arrhenius. Esta ecuación establece la relación entre la constante de velocidad y la energía de activación, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, si la E_a disminuye, el valor de k aumenta, y con ello la velocidad de reacción.