

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.

- (2 puntos)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0$ V.

 - Justifique qué metales (cinc, cobre, plata y hierro) se disolverán al añadirlos a una disolución de ácido clorhídrico. (1 punto)
 - Ordene, justificando la respuesta, los iones de los metales anteriores (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+}) de más a menos oxidantes. (0,5 puntos)
 - Si se construye una pila con un electrodo de hierro y otro electrodo de cinc, considerando cada electrodo como una lámina de dicho metal sumergida en una disolución de sus correspondientes iones, ¿cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- (2 puntos)** El yodo molecular (diyodo) se puede obtener industrialmente por reacción de yodato de potasio con dióxido de azufre gas en presencia de agua, produciéndose además sulfato de potasio y ácido sulfúrico.

 - Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)
 - Calcule los litros de dióxido de azufre que habría que utilizar, medidos a 1 atmósfera de presión y 25 °C, para obtener 1 kg de yodo. (0,75 puntos)

Masa atómica: I = 127. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹.
- (2 puntos)** A 25 °C el producto de solubilidad del PbI_2 es $7,1 \times 10^{-9}$.

 - Escriba el equilibrio de solubilidad del PbI_2 y la expresión de su producto de solubilidad. (0,4 puntos)
 - Calcule la solubilidad de la sal expresada en g/mL y las concentraciones molares de los iones yoduro y plomo en una disolución saturada. (0,8 puntos)
 - Si se mezclan 60 mL de una disolución 2×10^{-4} M de NaI con 40 mL de una disolución 3×10^{-3} M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, considerando los volúmenes aditivos, ¿se formará precipitado? (0,8 puntos)

Masas atómicas: Pb = 207; I = 127.
- (2 puntos)**

 - Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del KI (s). (1,4 puntos)
 - Calcule la 1ª energía de ionización del K (g). (0,6 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del KI (s): $\Delta H_f^\circ = -328$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de sublimación del K (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) = 89$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de sublimación del I₂ (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) = 62$ kJ·mol⁻¹
Afinidad electrónica del I (g): $\text{AE} = -307$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de disociación del I₂ (g): $\Delta H_{\text{disoc}} = 151$ kJ·mol⁻¹
Energía de red del KI (s): $\Delta H_{\text{red}} = -633$ kJ·mol⁻¹
- (2 puntos)**

 - El elemento químico A se localiza en la tabla periódica en el grupo 16 y en el periodo 4.
 - Escriba su configuración electrónica en su estado fundamental. ¿Cuál es su número atómico? (0,5 puntos)
 - Justifique si el elemento A tenderá a formar cationes o aniones. ¿Cuál de los dos, el elemento A o su ion, tendrá mayor radio atómico? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
 - Indique si son posibles para un electrón de un átomo los siguientes grupos de números cuánticos (n , l , m_l , m_s), y en los que sean posibles identifique el orbital al que pertenecen: (1 punto)
 - (3, 3, -3, -1/2) ii) (4, 3, 0, +1/2) iii) (3, 2, -2, +1/2) iv) (2, 0, -1, -1/2) v) (0, 0, 0, +1/2)

6. **(2 puntos)** Tenemos una disolución 0,2 M de ácido nitroso (HNO_2) y se sabe que dicho ácido está disociado en un 4,6%.
- Calcule la constante de acidez (K_a) de dicho ácido y la constante de su base conjugada (K_b). (1 punto)
 - Calcule el pOH de la disolución de ácido nitroso. (0,4 puntos)
 - Se añaden a la disolución de ácido nitroso varios gramos de un ácido fuerte puro, de forma que al medir el pH ahora es 1,6. Considerando que el volumen no ha variado, ¿cuál será el nuevo grado de disociación de la disolución de ácido nitroso? (0,6 puntos)
7. **(2 puntos)**
- Se disuelven 0,5 g de NaOH y 0,4 g de KOH en agua. ¿Cuántos mililitros de una disolución de HCl comercial al 36% en masa y una densidad de 1,18 g/mL se necesitarían para neutralizar la disolución de los hidróxidos? (1 punto)
Masas atómicas: Na = 23; K = 39; O = 16; H = 1; Cl = 35,5.
 - Si se desea preparar una disolución acuosa ácida, ¿cuál de las siguientes sales utilizaría?
KCl NaClO₂ KNO₃ NH₄NO₃ NaF
Justifique la respuesta e indique por qué descartaría el resto de las sales. (1 punto)
Datos: $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,4 \cdot 10^{-4}$
8. **(2 puntos)**
- El hierro en estado sólido puede obtenerse por reacción de óxido de hierro(III) sólido con monóxido de carbono gas. Además, en la reacción también se obtiene dióxido de carbono gaseoso. Escriba y ajuste la ecuación de la reacción y calcule la entalpía molar estándar de la misma. (1 punto)
Datos: ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): óxido de hierro(III) (s) = - 822,5; CO (g) = - 110,6; CO₂ (g) = - 393,5.
 - Al disolver yoduro de sodio en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Indique, razonadamente, cuáles serán los signos de la variación de entalpía, de la variación de entropía y de la variación de la energía libre de Gibbs. ¿Qué término será mayor ΔH o $T\Delta S$? (1 punto)
9. **(2 puntos)** El cloruro de nitrosilo, NOCl, se puede obtener por reacción de tetraóxido de dinitrógeno con dicloro en fase gas según el siguiente equilibrio:
- $$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 95,5 \text{ kJ}$$
- Indique, razonadamente, 4 formas de aumentar el rendimiento de cloruro de nitrosilo en este proceso sin tener que añadir más cantidad de reactivos.
10. **(2 puntos)** El carbono reacciona con el dióxido de carbono a 1200 K para dar monóxido de carbono, estableciéndose el siguiente equilibrio:
- $$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$$
- En un matraz de 2 L se introducen 11 g de C y 20 g de CO₂, y se calientan a 1200 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentra que el número total de moles gaseosos presentes es de 0,7.
- Calcule los gramos de CO que se han producido y los gramos de carbono que quedarán sin reaccionar. (1 punto)
 - ¿Cuál es el valor del grado de disociación del carbono? (0,3 puntos)
 - Calcule el valor de K_c y de K_p para este equilibrio. (0,7 puntos)
Masas atómicas: C = 12; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

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)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.
- Justifique qué metales (cinc, cobre, plata y hierro) se disolverán al añadirlos a una disolución de ácido clorhídrico. (1 punto)
 - Ordene, justificando la respuesta, los iones de los metales anteriores (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+}) de más a menos oxidantes. (0,5 puntos)
 - Si se construye una pila con un electrodo de hierro y otro electrodo de cinc, considerando cada electrodo como una lámina de dicho metal sumergida en una disolución de sus correspondientes iones, ¿cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo? Razone la respuesta. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.
Como tenemos una disolución de H^+ , si hay reacción, los H^+ se reducirán dando H_2 , así:
 $\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{M}^+ \text{ o } \text{M}^{2+}/\text{M}) > 0$ **(0,25 puntos)**
Para que la reacción sea espontánea, los metales que se disolverán serán aquellos que tengan un potencial estándar de reducción negativo. **(0,5 puntos)**
En este caso, se disolverá el Zn y el Fe, pero no se disolverá ni el Cu ni la Ag. **(0,25 puntos)**

Nota: No se pide calcular $\Delta\varepsilon^\circ$ en cada caso, pero si lo hacen, la puntuación se podría distribuir en **0,25 puntos** por cada metal con su explicación.

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V} > 0$	El Zn sí se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V} < 0$	El Cu no se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,0 - (+0,80) = -0,80 \text{ V} < 0$	La Ag no se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,0 - (-0,44) = +0,44 \text{ V} > 0$	El Fe sí se disolverá.

- b) El ion más oxidante será aquel que mayor tendencia tenga a reducirse, por lo tanto, será aquel que tenga un mayor potencial de reducción. **(0,25 puntos)**
Los iones ordenados de mayor a menor poder oxidante:
 $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ **(0,25 puntos)**
- c) Para que la pila funcione:
 $\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{cátodo}) - \varepsilon^\circ(\text{ánodo}) > 0$

Para que esto se cumpla, la combinación es:

$$\Delta \varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,44 - (-0,76) = +0,32 \text{ V} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

El electrodo de hierro se comportará como cátodo y el de cinc se comportará como ánodo.

(0,25 puntos)

2. (2 puntos) El yodo molecular (diyodo) se puede obtener industrialmente por reacción de yodato de potasio con dióxido de azufre gas en presencia de agua, produciéndose además sulfato de potasio y ácido sulfúrico.

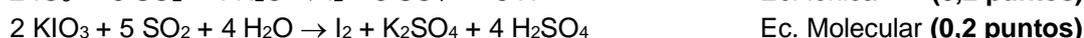
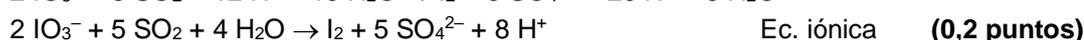
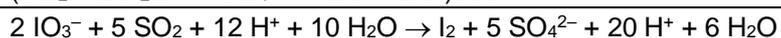
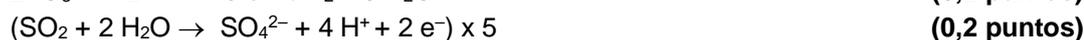
a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)

b) Calcule los litros de dióxido de azufre que habría que utilizar, medidos a 1 atmósfera de presión y 25 °C, para obtener 1 kg de yodo. (0,75 puntos)

Masa atómica: I = 127. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

a) $\text{KIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,25 puntos)



El SO₂ pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,1 puntos)

El IO₃⁻ gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,1 puntos)

b) Cálculo de los moles de I₂:

$$n = 1000 \text{ g} / 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,94 \text{ mol I}_2 \quad (0,15 \text{ puntos})$$

Cálculo de los moles de SO₂:

$$3,94 \text{ mol I}_2 \times \frac{5 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol I}_2} = 19,7 \text{ mol SO}_2 \quad (0,35 \text{ puntos})$$

Cálculo del volumen de SO₂:

$$\text{PV} = nRT \Rightarrow 1 \cdot V = 19,7 \cdot 0,082 \cdot 298,15 \Rightarrow V = 481,6 \text{ L de SO}_2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

3. (2 puntos) A 25 °C el producto de solubilidad del PbI₂ es 7,1x10⁻⁹.

a) Escriba el equilibrio de solubilidad del PbI₂ y la expresión de su producto de solubilidad. (0,4 puntos)

b) Calcule la solubilidad de la sal expresada en g/mL y las concentraciones molares de los iones yoduro y plomo en una disolución saturada. (0,8 puntos)

c) Si se mezclan 60 mL de una disolución 2x10⁻⁴ M de NaI con 40 mL de una disolución 3x10⁻³ M de Pb(NO₃)₂, considerando los volúmenes aditivos, ¿se formará precipitado? (0,8 puntos)

Masas atómicas: Pb = 207; I = 127.

RESPUESTA

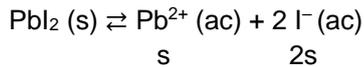
a) Equilibrio de solubilidad:



Expresión de su K_{ps}:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \quad (0,2 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de la solubilidad molar del PbI_2 :



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 7,1 \times 10^{-9}$$

$$s = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(0,3 puntos)}$$

Cálculo de la solubilidad en g/mL:

$$\frac{1,21 \times 10^{-3} \text{ mol PbI}_2}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ mL disolución}} = 5,6 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \quad \text{(0,3 puntos)}$$

Cálculo de las concentraciones molares de los iones:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$[\text{I}^-] = 2s = 2,42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

c) $[\text{NaI}] = [\text{I}^-] \Rightarrow 2 \times 10^{-4} \text{ M y } 0,06 \text{ L}$ $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow 3 \times 10^{-3} \text{ M y } 0,04 \text{ L}$ $V_{\text{Total}} = 0,1 \text{ L}$

Nuevas concentraciones:

$$[\text{I}^-] = 0,06 \text{ L} \cdot 2 \times 10^{-4} \text{ M} / 0,1 \text{ L} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,04 \text{ L} \cdot 3 \times 10^{-3} \text{ M} / 0,1 \text{ L} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-3} \cdot (1,2 \times 10^{-4})^2 = 1,73 \times 10^{-11} < K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{No se formará precipitado de PbI}_2$$

(0,4 puntos)

4. **(2 puntos)**

a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del KI (s). (1,4 puntos)

b) Calcule la 1ª energía de ionización del K (g). (0,6 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del KI (s): $\Delta H_f^\circ = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del K (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) = 89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del I_2 (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) = 62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

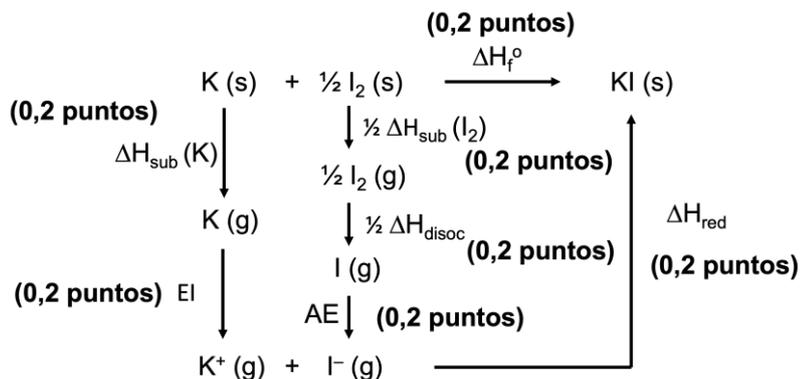
Afinidad electrónica del I (g): $\text{AE} = -307 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del I_2 (g): $\Delta H_{\text{disoc}} = 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Energía de red del KI (s): $\Delta H_{\text{red}} = -633 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

RESPUESTA

a) Ciclo de Born-Haber:



Nota: Cualquier otra representación del ciclo en el que las reacciones estén colocadas de distinta forma, pero donde se hayan aplicado correctamente las diferentes energías, podrá obtener la puntuación completa de 1,4 puntos en este apartado.

b) $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI + AE + \Delta H_{\text{red}}$ **(0,3 puntos)**

Así, la energía de ionización del K (g) se calcularía:

$$EI = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} - AE - \Delta H_{\text{red}}$$

$$EI = -328 - 89 - 31 - 75,5 + 307 + 633 = 416,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
 (0,3 puntos)

5. **(2 puntos)**

- a) El elemento químico A se localiza en la tabla periódica en el grupo 16 y en el periodo 4.
- Escriba su configuración electrónica en su estado fundamental. ¿Cuál es su número atómico? *(0,5 puntos)*
 - Justifique si el elemento A tenderá a formar cationes o aniones. ¿Cuál de los dos, el elemento A o su ion, tendrá mayor radio atómico? Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*
- b) Indique si son posibles para un electrón de un átomo los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, m_l, m_s), y en los que sean posibles identifique el tipo de orbital al que pertenecen: *(1 punto)*
- i) (3, 3, -3, -1/2) ii) (4, 3, 0, +1/2) iii) (3, 2, -2, +1/2) iv) (2, 0, -1, -1/2) v) (0, 0, 0, +1/2)

RESPUESTA

- a) i) Por pertenecer al grupo 16 tendrá una configuración electrónica de su última capa $ns^2 np^4$, como pertenece al periodo 4, $n = 4$. Así su configuración electrónica en el estado fundamental:
- $$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$$
- (0,3 puntos)**

Su número atómico coincide con el número de electrones en un átomo neutro:

$$Z = 34$$

(0,2 puntos)

- ii) Le faltan dos electrones para adquirir la configuración estable de gas noble ($ns^2 np^6$), por lo tanto, tendrá tendencia a formar un anión, A^{2-} . **(0,25 puntos)**

Al formar el anión A^{2-} se añaden dos electrones más en su última capa, pero el número de protones en el núcleo no cambia, por lo que los electrones estarán menos atraídos y, por lo tanto, el radio del anión será mayor que el del átomo neutro A. **(0,25 puntos)**

- b) Los valores que pueden tomar los números cuánticos de un electrón son:
 $n = 1, 2, 3, \dots$ $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$ $m_l = -l, \dots, 0, \dots +l$ $m_s = +1/2$ o $-1/2$

El número cuántico l es el que informa del tipo de orbital:

$$l = 0 \Rightarrow \text{Orbital s} \quad l = 1 \Rightarrow \text{Orbital p} \quad l = 2 \Rightarrow \text{Orbital d} \dots$$

- i) (3, 3, -3, -1/2) \Rightarrow No es posible, ya que cuando $n = 3$, l sólo puede valer 0, 1 o 2. **(0,2 puntos)**
- ii) (4, 3, 0, +1/2) \Rightarrow Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital f (4f). **(0,2 puntos)**
- iii) (3, 2, -2, +1/2) \Rightarrow Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital d (3d). **(0,2 puntos)**
- iv) (2, 0, -1, -1/2) \Rightarrow No es posible, ya que cuando $l = 0$, m_l sólo puede valer 0. **(0,2 puntos)**
- v) (0, 0, 0, +1/2) \Rightarrow No es posible, ya que el número cuántico n no puede valer 0. **(0,2 puntos)**

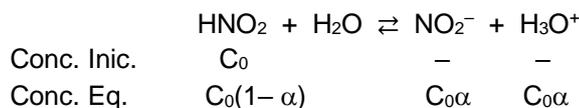
Nota: La explicación puede ser general o particular para cada conjunto de números cuánticos, pero la respuesta no será correcta sin ninguna explicación.

6. **(2 puntos)** Tenemos una disolución 0,2 M de ácido nitroso (HNO_2) y se sabe que dicho ácido está disociado en un 4,6%.

- a) Calcule la constante de acidez (K_a) de dicho ácido y la constante de su base conjugada (K_b). *(1 punto)*
- b) Calcule el pOH de la disolución de ácido nitroso. *(0,4 puntos)*
- c) Se añaden a la disolución de ácido nitroso varios gramos de un ácido fuerte puro, de forma que al medir el pH ahora es 1,6. Considerando que el volumen no ha variado, ¿cuál será el nuevo grado de disociación de la disolución de ácido nitroso? *(0,6 puntos)*

RESPUESTA

- a) Planteamiento del equilibrio: **(0,3 puntos)**



Como $\alpha = 0,046$, se puede hacer el cálculo de K_a : **(0,4 puntos)**

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{(0,2 \cdot 0,046)^2}{0,2(1-0,046)} = 4,4 \times 10^{-4}$$

Cálculo de K_b : **(0,3 puntos)**

$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / (4,4 \times 10^{-4}) = 2,26 \times 10^{-11}$$

- b) Cálculo del pOH.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha = 0,2 \cdot 0,046 = 9,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (9,2 \times 10^{-3}) = 2,04 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2,04 = 11,96 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

- c) Cálculo de la nueva concentración de H_3O^+ : **(0,2 puntos)**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow 1,6 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,025 \text{ M}$$

Cálculo del nuevo grado de disociación: **(0,4 puntos)**

$$K_a = 4,4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(C_0\alpha)[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0(1-\alpha)} = \frac{(0,2\alpha) \cdot 0,025}{0,2(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,0173 \text{ o } 1,73\%$$

7. (2 puntos)

- a) Se disuelven 0,5 g de NaOH y 0,4 g de KOH en agua. ¿Cuántos mililitros de una disolución de HCl comercial al 36% en masa y una densidad de 1,18 g/mL se necesitarían para neutralizar la disolución de los hidróxidos? (1 punto)

Masas atómicas: Na = 23; K = 39; O = 16; H = 1; Cl = 35,5.

- b) Si se desea preparar una disolución acuosa ácida, ¿cuál de las siguientes sales utilizaría?:

KCl NaClO₂ KNO₃ NH₄NO₃ NaF

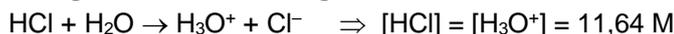
Justifique la respuesta e indique por qué descartaría el resto de las sales. (1 punto)

Datos: $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,4 \cdot 10^{-4}$

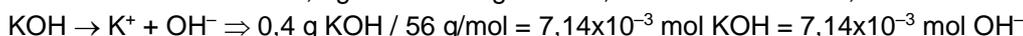
RESPUESTA

- a) Cálculo de la concentración de HCl comercial: **(0,5 puntos)**

$$\frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \times \frac{1,18 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 11,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

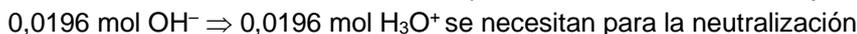


Cálculo de los moles de OH⁻ en la disolución: **(0,3 puntos)**



$$0,0125 + 7,14 \times 10^{-3} = 0,0196 \text{ mol totales de OH}^-$$

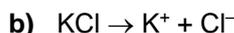
Cálculo del volumen de HCl necesario para neutralizar los OH⁻: **(0,2 puntos)**



$$0,0196 \text{ mol H}_3\text{O}^+ / 11,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow 1,7 \text{ mL de HCl comercial}$$

Alternativa: Se puede empezar calculando los moles de OH⁻ en la disolución **(0,3 puntos)** y después determinar los moles de H₃O⁺ que se necesitan para la neutralización, que son igual que los necesarios de HCl (0,0196 mol) **(0,1 puntos)**. Para terminar, habría que calcular los mililitros de la disolución de HCl comercial con los datos del enunciado **(0,6 puntos)**:

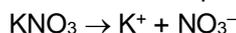
$$0,0196 \text{ mol HCl} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g disolución}}{36 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,18 \text{ g disolución}} = 1,7 \text{ mL de HCl comercial}$$



El catión K⁺ 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 (pH = 7). **(0,2 puntos)**



El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión ClO₂⁻ es la base conjugada del HClO₂ (ácido débil) y se hidroliza ($\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico (pH > 7). **(0,2 puntos)**



El catión K⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El NO₃⁻ procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. La disolución tendrá un pH neutro (pH = 7). **(0,2 puntos)**



El anión NO₃⁻ procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH₄⁺ es el ácido conjugado del NH₃ (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 (pH < 7). El NH₄NO₃ sería la sal que se tendría que usar para preparar una disolución ácida. **(0,2 puntos)**



El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión F⁻ es la base conjugada del HF (ácido débil) y se hidroliza ($\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico (pH > 7). **(0,2 puntos)**

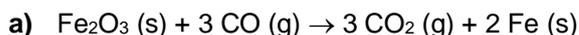
8. **(2 puntos)**

a) El hierro en estado sólido puede obtenerse por reacción de óxido de hierro(III) sólido con monóxido de carbono gas. Además, en la reacción también se obtiene dióxido de carbono gaseoso. Escriba y ajuste la ecuación de la reacción y calcule la entalpía molar estándar de la misma. *(1 punto)*

Datos: ΔH^o (kJ·mol⁻¹): óxido de hierro(III) (s) = - 822,5; CO (g) = - 110,6; CO₂ (g) = - 393,5.

b) Al disolver yoduro de sodio en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Indique, razonadamente, cuáles serán los signos de la variación de entalpía, de la variación de entropía y de la variación de la energía libre de Gibbs. ¿Qué término será mayor ΔH o TΔS? *(1 punto)*

RESPUESTA



(0,5 puntos)

Cálculo de la entalpía molar del proceso:

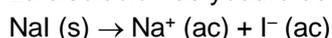
$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^o = 3 \Delta H_f^o (\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^o (\text{Fe}) - \Delta H_f^o (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H_f^o (\text{CO})$$

$$\Delta H_r^o = 3 \cdot (- 393,5) + 0 - (- 822,5) - 3 \cdot (- 110,6)$$

$$\Delta H_r^o = - 26,2 \text{ kJ/mol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ (Si responden } - 26,2 \text{ kJ también será correcto) (0,5 puntos)}$$

b) La disolución de yoduro de sodio en agua:



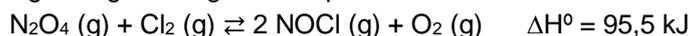
ΔH ⇒ Como se menciona que la mezcla se enfría al disolverse el NaI, el proceso será endotérmico, es decir, ΔH > 0. Signo positivo. **(0,25 puntos)**

$\Delta S \Rightarrow$ Al disolver en agua el yoduro de sodio, que es una sal iónica, ésta se separa en sus iones, lo que hace que aumente la entropía (el desorden), por lo tanto, aquí $\Delta S > 0$. Signo positivo. **(0,25 puntos)**

$\Delta G \Rightarrow$ En el enunciado se indica que el proceso se produce espontáneamente, por lo que el signo será negativo, $\Delta G < 0$. **(0,25 puntos)**

Teniendo en cuenta que $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y que $\Delta G < 0$, y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se tiene que cumplir que $\Delta H < T\Delta S$, es decir, será mayor el término $T\Delta S$. **(0,25 puntos)**

9. **(2 puntos)** El cloruro de nitrosilo, NOCl, se puede obtener por reacción de tetraóxido de dinitrógeno con dicloro en fase gas según el siguiente equilibrio:



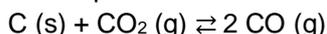
Indique, razonadamente, 4 formas de aumentar el rendimiento de cloruro de nitrosilo en este proceso sin tener que añadir más cantidad de reactivos.

RESPUESTA

Se puntuará con **0,5 puntos cada una** de las propuestas. Posibles respuestas correctas:

- Retirar el O_2 del medio de reacción: Según el principio de Le Chatelier, cuando disminuye la concentración de una de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido de formación de esa sustancia. En este caso, al eliminar el O_2 el sistema evolucionará hacia la derecha (\rightarrow), para aumentar su formación.
- Retirar el NOCl del medio de reacción: Según el principio de Le Chatelier, cuando disminuye la concentración de una de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido de formación de esa sustancia. En este caso, al eliminar el NOCl el sistema evolucionará hacia la derecha (\rightarrow), por lo que se obtendrá más NOCl.
- Aumentar la temperatura de la reacción: Según el principio de Le Chatelier, si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que se absorba calor. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos.
- Disminuir la presión del sistema: 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. Hay 3 moles de productos por 2 moles de reactivos, así que disminuir la presión desplazará el equilibrio hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de NOCl.
- Aumentar el volumen del reactor: Aumentar el volumen (sin variación de la temperatura), es equivalente a disminuir la presión. La explicación sería la misma que en el punto anterior.

10. **(2 puntos)** El carbono reacciona con el dióxido de carbono a 1200 K para dar monóxido de carbono, estableciéndose el siguiente equilibrio:



En un matraz de 2 L se introducen 11 g de C y 20 g de CO_2 , y se calientan a 1200 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentra que el número total de moles gaseosos presentes es de 0,7.

- Calcule los gramos de CO que se han producido y los gramos de carbono que quedarán sin reaccionar. *(1 punto)*
- ¿Cuál es el valor del grado de disociación del carbono? *(0,3 puntos)*
- Calcule el valor de K_c y de K_p para este equilibrio. *(0,7 puntos)*

Masas atómicas: C = 12; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

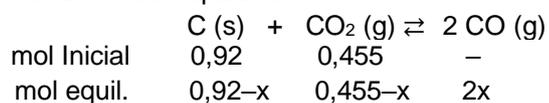
RESPUESTA

a) Cálculo de los moles iniciales: (0,2 puntos)

$$C \Rightarrow n = 11 \text{ g} / 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,92 \text{ mol de C}$$

$$\text{CO}_2 \Rightarrow n = 20 \text{ g} / 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,455 \text{ mol de CO}_2$$

Planteamiento del equilibrio:



Planteamiento: (0,3 puntos)

$$\text{Moles totales gaseosos} = 0,455 - x + 2x = 0,455 + x = 0,7 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,245 \text{ (0,2 puntos)}$$

Gramos de CO en el equilibrio: **(0,15 puntos)**

$$n_{\text{CO}} = 2x = 2 \cdot 0,245 = 0,49 \text{ mol}$$

$$0,49 \text{ mol} \cdot 28 \text{ g/mol} = 13,72 \text{ g de CO}$$

Gramos de C sin reaccionar: **(0,15 puntos)**

$$n_{\text{C}} = 0,92 - x = 0,675 \text{ mol de C quedan una vez se ha alcanzado el equilibrio}$$

$$0,675 \text{ mol} \cdot 12 \text{ g/mol} = 8,1 \text{ g de C}$$

b) Cálculo del grado de disociación. (0,3 puntos)

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,245}{0,92} = 0,27 \text{ o } 27\%$$

c) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{CO}_2] = 0,21 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,105 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{CO}] = 0,49 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,245 \text{ M (0,05 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,245^2}{0,105} = 0,57 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \text{Como } \Delta n = 2 - 1 = 1 \quad K_p = 0,57 \cdot 0,082 \cdot 1200 = 56,25 \quad \text{(0,3 puntos)}$$