

OPCIÓN A

1. Para los elementos H, He, O, F y Ca:

- ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente y presión atmosférica? ¿Forman moléculas homonucleares? (0,7 puntos)
- Escriba cuatro posibles compuestos entre ellos indicando el tipo de enlace que presentan y si alguno de ellos será polar. (0,8 puntos)

2. Justifique para los siguientes equilibrios:



- Qué constante es mayor, ¿ K_p o K_c ? (0,6 puntos)
- Qué equilibrio se desplazará hacia la formación de reactivos al aumentar el volumen. (0,7 puntos)
- Cómo se verán afectados con un aumento de la temperatura a volumen constante. (0,7 puntos)

3. A partir de los datos de los siguientes potenciales de reducción:

$$\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; \quad \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}; \quad \varepsilon^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V},$$

- Justifique cuál de los siguientes ácidos: HNO_3 o H_2SO_4 será capaz de oxidar una barra de Cu metálico a Cu^{2+} a temperatura ambiente. (0,7 puntos)
- Ajuste la ecuación iónica global anterior que sea espontánea, señalando el agente oxidante y el reductor. (0,8 puntos)

4. Se adicionan 7,4 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre 500 mL de una disolución acuosa de HClO 0,2 M sin producir aumento de volumen.

- Calcule la concentración de todas las sustancias al producirse la reacción. Escriba la ecuación ajustada. (1,5 puntos)
- Calcule el pH de la disolución inicial de ácido hipocloroso 0,2 M. (1 punto)

Datos: Masas atómicas: Ca = 40; Cl = 35,5; O = 16; H = 1. $K_a(\text{HClO}) = 3 \cdot 10^{-8}$.

5. El disulfuro de carbono líquido reacciona con O_2 desprendiendo dióxido de carbono y dióxido de azufre, ambos gaseosos.

- Escriba la ecuación de dicha reacción y calcule su entalpía estándar. (0,7 puntos)
- Calcule la cantidad de energía involucrada cuando 20 gramos de disulfuro de carbono reaccionan con 24 L de O_2 , medidos a 25 °C y 740 mmHg. (1 punto)
- Calcule los moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ que podrán vaporizar con la energía del apartado b. (0,8 puntos)

Datos: $\Delta H^\circ_{\text{formación}}$ (kJ mol⁻¹): disulfuro de carbono(l) = 86,3; dióxido de carbono(g) = -393,5; dióxido de azufre(g): -296,1; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ = -241,9. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; S = 32.

OPCIÓN B

1. Sabiendo que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es un compuesto poco soluble:

- Escriba su correspondiente equilibrio de disolución y la expresión del producto de solubilidad. *(0,5 puntos)*
- Justifique si la disolución del mismo se favorecerá tras la adición de alguna de las siguientes sustancias: FeCl_3 , HCl . *(1 punto)*

Datos: $K_{\text{ps}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,1 \cdot 10^{-36}$.

2. Responda de forma razonada a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál de los siguientes procesos conduce a un aumento de la entropía: la condensación del vapor de agua o la combustión del etanol en fase gaseosa? Escriba las ecuaciones correspondientes. *(1 punto)*
- ¿Cuál de las siguientes especies tiene la entalpía de formación estándar igual a 0: $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{l})$? *(0,5 puntos)*

3. Dados los elementos de números atómicos 19, 22 y 34:

- Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental, identifique cada elemento así como el periodo y el grupo al que pertenece. *(0,9 puntos)*
- Explique si el elemento de $Z = 16$ pertenece al mismo periodo y/o grupo de alguno de los elementos anteriores. *(0,3 puntos)*
- ¿Qué elemento de los 4 posee el mayor radio atómico? y ¿cuál es el elemento más electronegativo? *(0,8 puntos)*

4. La formación del metanol sigue la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Si se introducen 3,9 mol de hidrógeno y 2,15 mol de CO en un recipiente de 4 litros y se calientan a 210°C , se encuentra que en condiciones de equilibrio se tienen los mismos moles de metanol que de H_2 . Calcule:

- Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio. *(1,5 puntos)*
- Las constantes K_c y K_p a 210°C . *(1 punto)*

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

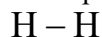
5. El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitrato de cinc, nitrato de amonio y agua.

- Escriba la ecuación y ajústela por el método del ión-electrón. Señale el agente oxidante y el reductor. *(1,3 puntos)*
- Calcule el volumen de ácido nítrico de riqueza 33 % y densidad de 1,200 g/mL necesario para obtener 100 mL de disolución de nitrato de cinc 1,5 M. *(1,2 puntos)*

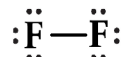
Datos: Masas atómicas: N = 14; O = 16; H = 1

SOLUCIONES**OPCIÓN A**

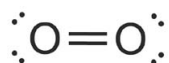
1. a) El elemento H en la naturaleza se encuentra formando una molécula homonuclear diatómica H_2 , en la que los dos átomos de H se encuentran unidos por un enlace covalente. Su estructura de Lewis es:



Lo mismo ocurre con el elemento F, que forma la molécula diatómica F_2 , cuya estructura de Lewis es:



El O también forma una molécula diatómica homonuclear, O_2 , en la que los dos átomos de O están unidos mediante un enlace covalente doble:



Los tres elementos anteriores son gases a temperatura ambiente. Son moléculas apolares en las que las fuerzas intermoleculares presentes son las de dispersión (o de London), que son muy débiles para moléculas de bajo peso molecular como ocurre en estos tres casos.

El elemento He no forma moléculas. Se encuentra presente en la naturaleza como gas monoatómico. Es un gas noble.

El elemento Ca no forma moléculas, ya que no es una sustancia covalente molecular. Forma una red tridimensional de iones Ca^{2+} unidos entre sí mediante enlace metálico: la atracción electrostática de dichos cationes con la nube de electrones formada por los electrones cedidos por todos los átomos de Ca. El elemento es un sólido a temperatura ambiente.

b) Cuatro posibles compuestos entre ellos pueden ser:

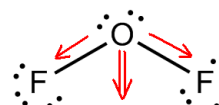
- CaF_2 . Es un compuesto iónico (ya que está formado por un metal, el Ca, y un no metal, el F) formado por cationes Ca^{2+} y F^- .
- CaH_2 : Es un compuesto iónico (ya que está formado por un metal, el Ca, y un no metal, el H) formado por cationes Ca^{2+} y H^- .
- HF: Está formado por dos elementos no metálicos. Es un compuesto covalente molecular polar (es un enlace covalente H – F polar, con el momento dipolar dirigido hacia el flúor, ya que la electronegatividad del flúor es mayor que la del hidrógeno).



- OF_2 : Está formado por dos elementos no metálicos. Es un compuesto covalente molecular polar, ya que posee dos enlaces covalentes O – F polares (ya que la electronegatividad del flúor es mayor que la del oxígeno), O – F, y la geometría de esta



molécula, al ser angular, hace que el momento dipolar total molecular sea distinto de cero.



2. a) La relación entre las constantes K_c y K_p de un equilibrio determinado, viene dada por la expresión:

$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta c(g)}$, donde $\Delta c(g)$ es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los gases de los productos y de los reactivos en la reacción ajustada.

Para el primer equilibrio: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \quad \Delta H < 0$

Tendremos que: $\Delta c(g) = 2 - (1 + 3) = -2 \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2}$

Por lo tanto, para este equilibrio, K_p será menor que K_c .

Para el segundo equilibrio: $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons HCl(g) + NH_3(g) \quad \Delta H > 0$

Tendremos que: $\Delta c(g) = (1 + 1) - 0 = +2 \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^{+2} = K_c \cdot R^2 \cdot T^2$

Por lo tanto, para este equilibrio, K_p será mayor que K_c .

b) Si se aumenta el volumen del sistema, entonces la presión del sistema disminuye. El equilibrio, según el Principio de Le Chatelier, se desplazará en el sentido que contrarreste esta disminución de presión, por lo tanto, se desplazará en el sentido en el que aumente la cantidad de sustancias gaseosas presentes en el sistema para que aumente así la presión del sistema.

Para el primer equilibrio, este desplazamiento será hacia la izquierda, hacia la formación de reactivos.

En el caso del segundo equilibrio, el desplazamiento que se provocará será hacia la derecha, es decir, hacia la formación de productos.

c) Si se aumenta la temperatura, el equilibrio, según el Principio de Le Chatelier, se desplazará en el sentido que contrarreste este aumento, por lo tanto, se desplazará en el sentido en el que se haga disminuir la temperatura del sistema, que será el sentido en el que la reacción absorba calor (sentido en el que sea endotérmica).

En el caso de los dos equilibrios que nos ocupan tenemos que:

- $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \quad \Delta H < 0$

La ecuación termoquímica nos indica que este equilibrio es exotérmico hacia la formación de productos, por lo tanto es endotérmico hacia la formación de reactivos.

- $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons HCl(g) + NH_3(g) \quad \Delta H > 0$

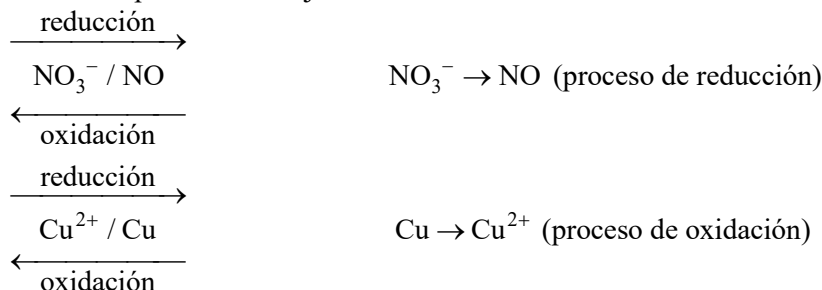
La ecuación termoquímica nos indica que este equilibrio es endotérmico hacia la formación de productos, por lo tanto es exotérmico hacia la formación de reactivos.

Para el primer equilibrio, el desplazamiento se producirá hacia la formación de reactivos, que es el sentido en el que es endotérmico. En el caso del segundo equilibrio, el desplazamiento que se provocará será hacia la formación de productos, que es el sentido en el que es endotérmico.

3. a) Analizamos qué ocurre entre los pares Cu^{2+}/Cu y NO_3^-/NO , según sus potenciales estándar de reducción, cuyos valores proporciona el enunciado, para saber si el ácido nítrico, HNO_3 puede reaccionar con el Cu y oxidarlo a Cu^{2+} . Tenemos que:

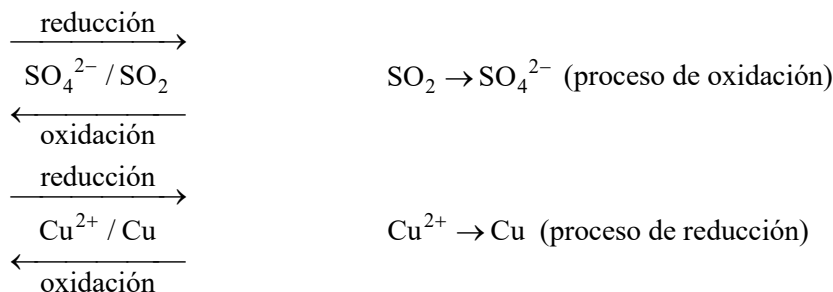
$$\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V} > \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

con lo cual la reacción redox espontánea entre estos dos pares será aquella en la que el par NO_3^-/NO participe en el proceso de reducción, y el par Cu^{2+}/Cu , en el proceso de oxidación. Escribimos ambos procesos sin ajustar:



Por lo tanto, el Cu metálico si puede ser oxidado a Cu^{2+} por el HNO_3 .

Analizamos ahora qué ocurre entre los pares Cu^{2+}/Cu y $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$, según sus potenciales estándar de reducción, para saber si el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , puede reaccionar con el Cu y oxidarlo a Cu^{2+} . Tenemos que: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} > \varepsilon^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$, con lo cual la reacción redox espontánea entre estos dos pares será aquella en la que el par Cu^{2+}/Cu participe en el proceso de reducción, y el par $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$, en el proceso de oxidación. Escribimos ambos procesos sin ajustar.



Por lo tanto, el Cu metálico NO puede ser oxidado a Cu^{2+} por el H_2SO_4 .

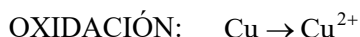
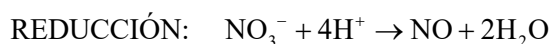
b) Ajustamos las semirreacciones de reducción y de oxidación utilizando el método del ion-electrón.

- Escribimos las semirreacciones de reducción y de oxidación:
 REDUCCIÓN: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$
 OXIDACIÓN: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
- Ajuste de los átomos que se oxidan o se reducen: (están ajustados en este caso)
 REDUCCIÓN: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 OXIDACIÓN: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

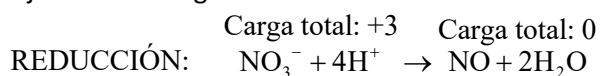
- Ajuste de los oxígenos utilizando H_2O :



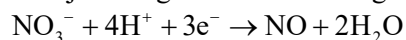
- Ajuste de los hidrógenos utilizando H^+ :



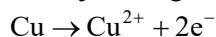
- Ajuste de la carga eléctrica en ambas semirreacciones utilizando electrones:



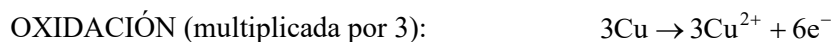
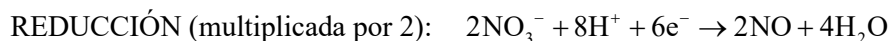
Es necesario sumar 3e^- en el miembro de los reactivos, que es el que tiene la carga más elevada, para conseguir así rebajarla e igualarla con la carga del miembro de los productos:



Es necesario sumar 2e^- en el miembro de los productos, que es el que tiene la carga más elevada, para conseguir así rebajarla e igualarla con la carga del miembro de los reactivos:



- Ajuste de los electrones intercambiados en las semirreacciones (deben tener el mismo número):



- Suma de las dos semirreacciones:



Por último señalar que el agente oxidante es la sustancia que se reduce, y, por tanto, en este caso es el ion nitrato, NO_3^- , mientras que el agente reductor es la sustancia que se oxida, en este caso, es el Cu.

4. a) La reacción propuesta es una reacción de neutralización entre ambas sustancias, base y ácido, respectivamente. Esta reacción, ajustada, es: $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{HClO} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Calculamos los moles de Ca(OH)_2 y de HClO que se hacen reaccionar:

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{7,4 \text{ g}}{\underbrace{(40 + 16 \cdot 2 + 1 \cdot 2)}_{74 \text{ g/mol}}} = 0,1 \text{ mol}; \quad n_{\text{HClO}} = \left(0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(500 \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 0,1 \text{ mol}$$

Calculamos qué reactivo sobra y qué reactivo se consume totalmente. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol que reacciona de Ca(OH)_2 , reaccionan dos moles de HClO , con lo cual, los 0,1 mol introducidos de Ca(OH)_2 necesitarían reaccionar con 0,2 mol de HClO . Como hemos introducido 0,1 mol de HClO (menos de lo necesario estequiométricamente), el HClO es el reactivo limitante, se consume totalmente.

Por su parte, los 0,1 mol utilizados de HClO necesitarían para reaccionar completamente 0,05 mol de Ca(OH)_2 . Como hemos introducido 0,1 mol de Ca(OH)_2 (más de lo necesario estequiométricamente), este reactivo es el reactivo en exceso. Sobra al final de la reacción una cantidad de esta sustancia. Concretamente sobrarán $(0,1 - 0,05) \text{ mol} = 0,05 \text{ mol}$.

Calculamos ahora los moles de CaCl_2 formados, utilizando como referencia el reactivo limitante (es decir, el que se consume totalmente), que es el HClO . Por cada dos moles que reaccionan de HClO , se forma, según la estequiometría de la reacción ajustada, un mol de CaCl_2 . Así pues, a partir de los 0,1 mol de HClO que se consumen, se formarán 0,05 mol de CaCl_2 . Por tanto, las especies presentes en disolución al finalizar la reacción y sus cantidades son, 0,05 mol de Ca(OH)_2 sobrante, y 0,05 mol de CaCl_2 formado.

La concentración de estas especies en la disolución al final de la reacción serán:

$$[\text{Ca(OH)}_2] = [\text{CaCl}_2] = \frac{(0,05 \text{ mol})}{(500 \cdot 10^{-3} \text{ L})} = 0,1 \text{ mol/L}$$

b) Establecemos el equilibrio de acidez del ácido hipocloroso, que es un ácido débil, y la tabla que permite relacionar las concentraciones iniciales y en el equilibrio de todas las especies:

	HClO (aq)	+	$\text{H}_2\text{O (l)}$	\rightleftharpoons	$\text{ClO}^- \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
Conc. Iniciales (mol/L)	0,2		_____		0		0
Conc. en el equilibrio (mol/L)	$0,2 - x$		_____		x		x

Aplicamos ahora la ecuación de la constante de acidez del ácido del equilibrio planteado:

$$K_a(\text{HClO}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} \Rightarrow 3 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

Al resolver esta ecuación se obtiene un valor de $x = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (la otra solución de la ecuación no es válida, ya que es negativa). Con este dato, se puede calcular ya el valor del pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log x = -\log(7,75 \cdot 10^{-5}) = 4,11$$

5. a) La reacción propuesta es: $\text{CS}_2(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

Teniendo en cuenta los datos que proporciona el enunciado, para el cálculo de la variación de entalpía estándar de la reacción, utilizaremos la expresión que permite relacionar dicha variación con las entalpías de formación estándar de cada una de las sustancias que participan en dicha reacción:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum [c_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{productos})] - \sum [c_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})]$$

donde c_i representa el coeficiente estequiométrico de cada especie en la reacción ajustada. En este caso:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = [\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{SO}_2(\text{g}))] - [\Delta H_f^{\circ}(\text{CS}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g}))]$$

Sustituyendo los valores de las entalpías de formación de los productos y reactivos dados por el enunciado, y teniendo en cuenta que el calor de formación de los elementos en sus estados naturales es 0, con lo cual $\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ/mol}$ tendremos que:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = [(-393,5) + 2 \cdot (-296,1)] - [86,3 + 3 \cdot 0] = -1072 \text{ kJ}$$

b) Calculamos los moles de CS_2 y de O_2 que se hacen reaccionar:

$$n_{\text{CS}_2} = \frac{20 \text{ g}}{\underbrace{(12 + 32 \cdot 2)}_{76 \text{ g/mol}}} = 0,263 \text{ mol}$$

$$pV = nRT \rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{740}{760} \cdot 24}{0,082 \cdot (25 + 273)} = 0,956 \text{ mol}$$

Calculamos qué reactivo sobra y qué reactivo se consume totalmente. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol que reacciona de CS_2 , reaccionan tres moles de O_2 , con lo cual, los 0,263 mol introducidos de CS_2 necesitarían reaccionar con 0,789 mol (el triple) de O_2 .

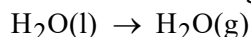
Como hemos introducido 0,956 mol de O_2 (más de lo necesario estequiométricamente), este reactivo es el reactivo en exceso. Sobra al final de la reacción una cantidad de esta sustancia. Concretamente sobrarán $0,956 - 0,789 = 0,137 \text{ mol}$.

Por su parte, los 0,956 mol utilizados de O_2 necesitarían para reaccionar completamente 0,319 mol de CS_2 . Como hemos introducido 0,263 mol de CS_2 (menos de lo necesario estequiométricamente), el CS_2 es el reactivo limitante, se consume totalmente. Así pues, tomamos como cantidad de referencia, la del reactivo limitante para calcular la cantidad de energía involucrada al ocurrir la reacción entre las cantidades de reactivos planteadas, y también tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción ajustada:

$$(0,263 \text{ mol de } \text{CS}_2) \cdot \frac{(-1072 \text{ kJ})}{(1 \text{ mol de } \text{CS}_2)} = -281,936 \text{ kJ}$$

Se liberarán 281,936 kJ de energía al producirse la reacción comentada.

c) La vaporización del agua se puede representar mediante la siguiente ecuación química:



Calculamos la variación de entalpía estándar de esta reacción:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum [c_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{productos})] - \sum [c_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})]$$

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = [\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O(g)})] - [\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O(l)})] = -241,9 - (-285,8) = +43,9 \text{ kJ}$$

Así pues, se necesita aportar 43,9 kJ de energía en forma de calor para vaporizar un mol de agua líquida. Si aportamos los 281,936 kJ liberados por la reacción del apartado b), la cantidad de agua líquida que se podrá vaporizar será:

$$(281,936 \text{ kJ aportados}) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O(l)}}{43,9 \text{ kJ}} \right) = 6,422 \text{ mol H}_2\text{O(l)}$$