

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) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del NaF(s). (1,5 puntos)  
b) Calcule la energía de red ( $\Delta H_{\text{red}}$ ) del NaF(s). (0,5 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del NaF(s):  $\Delta H_f^\circ = -573,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afinidad electrónica del F(g):  $AE = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1ª Energía de ionización del Na(g):  $EI = 495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del Na(s):  $\Delta H_{\text{sub}} = 107,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del  $\text{F}_2(\text{g})$ :  $\Delta H_{\text{disoc}} = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. (2 puntos) Considere las siguientes moléculas:  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{PH}_3$

- a) Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. (0,5 puntos)  
b) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)  
c) Justifique si alguna de las dos moléculas tiene un momento dipolar no nulo. (0,5 puntos)

3. (2 puntos) Calcule el pOH de las siguientes disoluciones:

- a) Una disolución de HCN 0,3 M cuyo  $\text{p}K_a = 9,2$ . (1,1 puntos)  
b) Una disolución de  $\text{NH}_3$  0,2 M cuyo  $\text{p}K_b = 4,7$ . (0,9 puntos)

4. (2 puntos) Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El pH de una disolución de un ácido fuerte siempre es menor que el pH de una disolución de un ácido débil. (0,5 puntos)  
b) Al disolver en agua la sal  $\text{NH}_4\text{Br}$  se obtendrá una disolución con  $\text{pH} < 7$ . (0,5 puntos)  
c) Un ácido débil nunca puede tener un grado de disociación igual a 1. (0,5 puntos)  
d) La constante de basicidad ( $K_b$ ) del  $\text{NH}_3$  coincide con la constante de acidez ( $K_a$ ) de su ácido conjugado  $\text{NH}_4^+$ . (0,5 puntos)

Dato:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$

5. (2 puntos) El permanganato de potasio puede reaccionar con nitrito de potasio en presencia de ácido clorhídrico, conduciendo a óxido de manganeso (IV), nitrato de potasio, cloruro de potasio y agua.

- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)  
b) Partiendo de 200 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio, ¿cuántos gramos de nitrito de potasio habría que añadir según la estequiometría de la reacción? (0,75 puntos)

Masas atómicas: K = 39; N = 14; O = 16.

6. (2 puntos) Considere los siguientes potenciales de reducción estándar de la familia de los halógenos:

$$\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$$

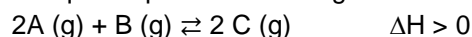
$$\varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$$

$$\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$$

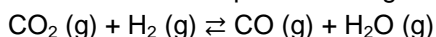
Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué especie ejercería de agente más oxidante? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)  
b) ¿Qué especie se oxidaría más fácilmente? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)  
c) ¿Se produciría reacción al borboteo  $\text{Cl}_2$  en una disolución con  $\text{Br}^-$ ? (0,5 puntos)  
d) ¿Se produciría reacción al añadir unos cristales de  $\text{I}_2$  a una disolución con  $\text{Cl}^-$ ? (0,5 puntos)

7. **(2 puntos)** En un recipiente de 5 L se introducen 3 moles de A y 2 moles de B, y se calienta todo a 200°C. La reacción que se produce es la siguiente:



- a) Si se sabe que ha reaccionado un 75% del reactivo A, calcule la  $K_c$  de la reacción. (1 punto)  
b) Proponga dos formas distintas de aumentar el rendimiento de esta reacción sin tener que añadir más cantidad de reactivos. (1 punto)
8. **(2 puntos)** El  $CO_2$  y el  $H_2$  reaccionan a altas temperaturas según el siguiente equilibrio:



En un reactor de 25 L se introducen 3 moles de  $CO_2$ , 3 moles de  $H_2$ , 5 moles de CO y 2 moles de agua, todo se calienta hasta 1000 K. La  $K_c$  a esa temperatura tiene un valor de 1,3.

- a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio y razone cómo evolucionará la reacción para alcanzarlo. (1 punto)  
b) Calcule las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio sabiendo que la suma de moles de CO y  $H_2O$  en el mismo es de 7,24. (1 punto)

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

9. **(2 puntos)** El etileno o eteno reacciona con  $F_2$  para dar tetrafluoruro de carbono ( $CF_4$ ) y fluoruro de hidrógeno, siendo todos ellos gases.

- a) Escriba y ajuste la ecuación de la reacción de etileno con  $F_2$  y calcule la entalpía molar estándar de dicho proceso. (1 punto)  
b) Si queremos que se liberen 746 kJ en esta reacción, ¿se podrá conseguir partiendo de 7 g de etileno? ¿cuántos gramos de  $F_2$  tendremos que añadir para que se liberen esos 746 kJ? (1 punto)

Datos:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): etileno (g) = 52,3;  $CF_4$  (g) = - 680,0; HF (g) = - 268,5.

Masas atómicas: H = 1; C = 12; F = 19.

10. **(2 puntos)**

- a) Considere las siguientes reacciones y conteste razonadamente a las cuestiones:



- i) ¿Cuál de estas reacciones será espontánea a cualquier temperatura? (0,5 puntos)  
ii) En la reacción que no es espontánea a cualquier temperatura, ¿por encima o por debajo de qué temperatura, en °C, pasará a serlo? (0,75 puntos)
- b) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía en los siguientes procesos? Justifique la respuesta.
- $2 CuO(s) \rightarrow Cu_2O(s) + 1/2 O_2(g)$  (0,25 puntos)
  - La condensación de amoníaco gaseoso. (0,25 puntos)
  - La disolución de yoduro de potasio en agua. (0,25 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) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del NaF(s). (1,5 puntos)

b) Calcule la energía de red ( $\Delta H_{\text{red}}$ ) del NaF(s). (0,5 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del NaF(s):  $\Delta H_f^\circ = -573,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afinidad electrónica del F(g):  $AE = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

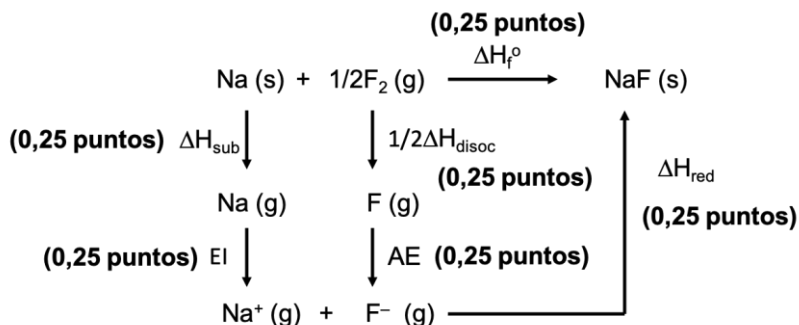
1ª Energía de ionización del Na(g):  $EI = 495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del Na(s):  $\Delta H_{\text{sub}} = 107,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del  $\text{F}_2(\text{g})$ :  $\Delta H_{\text{disoc}} = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

RESPUESTA

a) Ciclo de Born-Haber:



b)  $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI + AE + \Delta H_{\text{red}}$  **(0,25 puntos)**

Así, la energía de red del NaF(s) se calcularía:

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

$$\Delta H_{\text{red}} = -573,6 - 107,3 - 79,5 - 495,8 + 328 = -928,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ **(0,25 puntos)**}$$

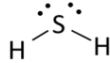
**2. (2 puntos)** Considere las siguientes moléculas:  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{PH}_3$

- Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. (0,5 puntos)
- Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
- Justifique si alguna de las dos moléculas tiene un momento dipolar no nulo. (0,5 puntos)

## RESPUESTA

- a) **H<sub>2</sub>S** S: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup> → 6 electrones de valencia  
H: 1s<sup>1</sup> → 1 electrón de valencia

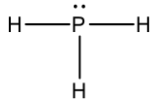
El átomo de S comparte 2 electrones con los átomos de H y le quedan 2 pares de electrones sin compartir.



(0,25 puntos)

- PH<sub>3</sub>** P: [Ne] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> → 5 electrones de valencia  
H: 1s<sup>1</sup> → 1 electrón de valencia

El átomo de P comparte 3 electrones con los átomos de H y le queda un par de electrones libre.

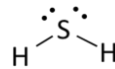


(0,25 puntos)

- b) **H<sub>2</sub>S**: Para permitir que los pares de electrones (compartidos y no compartidos) estén lo más separados posibles, reduciendo las repulsiones al mínimo, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y, por lo tanto, como hay dos pares de electrones libres, la molécula tendrá geometría **angular**.

**Geometría electrónica: 0,25 puntos**

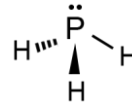
**Geometría molecular: 0,25 puntos**



**PH<sub>3</sub>**: En este caso los 4 pares de electrones también se distribuyen de modo que la repulsión entre ellos sea mínima, y al tener el P un par de electrones libres, la distribución electrónica será de nuevo **tetraédrica**, sin embargo, la geometría de la molécula es de **pirámide trigonal** o pirámide de base triangular.

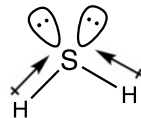
**Geometría electrónica: 0,25 puntos**

**Geometría molecular: 0,25 puntos**



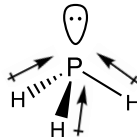
- c) **H<sub>2</sub>S**: Los enlaces S-H son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos y, debido a la geometría de la molécula, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da un valor distinto de cero. (0,25 puntos)

$$\mu \neq 0$$



**PH<sub>3</sub>**: En este caso pasa lo mismo, los enlaces P-H son polares y por la geometría de la molécula, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces también da un valor distinto de cero. (0,25 puntos)

$$\mu \neq 0$$



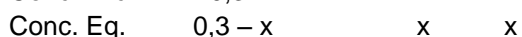
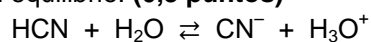
3. (2 puntos) Calcule el pOH de las siguientes disoluciones:

- a) Una disolución de HCN 0,3 M cuyo pK<sub>a</sub> = 9,2. (1,1 puntos)  
b) Una disolución de NH<sub>3</sub> 0,2 M cuyo pK<sub>b</sub> = 4,7. (0,9 puntos)

## RESPUESTA

- a) HCN: pK<sub>a</sub> = -log (K<sub>a</sub>) ⇒ K<sub>a</sub> = 6,3 · 10<sup>-10</sup> (0,1 puntos)

Planteamiento del equilibrio. (0,3 puntos)



Cálculo de x. (0,3 puntos)

La  $x$  del denominador se puede despreciar porque  $K_a$  es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,3-x} \sim \frac{x^2}{0,3} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

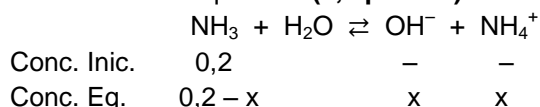
Cálculo del pH y del pOH. **(0,4 puntos)**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (1,37 \cdot 10^{-5}) = 4,86$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 4,86 = 9,14$$

**b)  $\text{NH}_3$ :**  $\text{p}K_b = -\log (K_b) \Rightarrow K_b = 2 \cdot 10^{-5}$  **(0,1 puntos)**

Planteamiento del equilibrio. **(0,3 puntos)**



Cálculo de  $x$ . **(0,3 puntos)**

La  $x$  del denominador se podría despreciar porque  $K_b$  es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_b = 2 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,2-x} \sim \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Cálculo del pOH. **(0,2 puntos)**

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\log (2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

**4. (2 puntos) Justifique** si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El pH de una disolución de un ácido fuerte siempre es mayor que el pH de una disolución de un ácido débil. *(0,5 puntos)*
- b) Al disolver en agua la sal  $\text{NH}_4\text{Br}$  se obtendrá una disolución con  $\text{pH} < 7$ . *(0,5 puntos)*
- c) Un ácido débil nunca puede tener un grado de disociación igual a 1. *(0,5 puntos)*
- d) La constante de basicidad ( $K_b$ ) del  $\text{NH}_3$  coincide con la constante de acidez ( $K_a$ ) de su ácido conjugado  $\text{NH}_4^+$ . *(0,5 puntos)*

Dato:  $K_a (\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$

#### RESPUESTA

**a) Falsa.**

El  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , por lo que depende de la concentración de las disoluciones. Una disolución muy diluida de un ácido fuerte podrá tener un pH mayor que una disolución más concentrada de un ácido débil. **(0,5 puntos)**

**b) Verdadera.**

La sal se disociará en sus iones:  $\text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Br}^-$

El anión  $\text{Br}^-$  procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado del  $\text{NH}_3$  (base débil) y se hidroliza ( $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ) dando un pH ácido, o lo que es lo mismo un  $\text{pH} < 7$ . **(0,5 puntos)**

**c) Verdadera.**

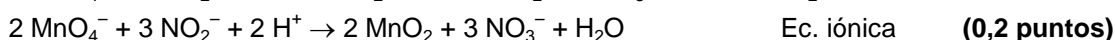
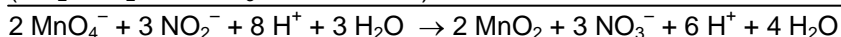
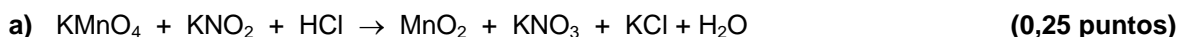
Un ácido es débil porque tiene una constante  $K_a$  pequeña o muy pequeña, lo que hace que el equilibrio:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  esté poco desplazado hacia la derecha. Estos ácidos sólo se disocian parcialmente, por lo que el grado de disociación ( $\alpha = \text{cantidad reactivo disociado} / \text{cantidad inicial de reactivo}$ ) no puede ser 1, ya que ese valor indicaría que la disociación ha sido completa. **(0,5 puntos)**

**d) Falsa.**

La  $K_b$  de una base está relacionada con la  $K_a$  de su ácido conjugado a través del producto iónico del agua ( $K_w$ ), según la expresión:  $K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Por lo que está claro que ambas constantes no coinciden. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** El permanganato de potasio puede reaccionar con nitrito de potasio en presencia de ácido clorhídrico, conduciendo a óxido de manganeso (IV), nitrato de potasio, cloruro de potasio y agua.
- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)
- b) Partiendo de 200 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio, ¿cuántos gramos de nitrito de potasio habría que añadir según la estequiometría de la reacción? (0,75 puntos)
- Masas atómicas: K = 39; N = 14; O = 16.

**RESPUESTA**



El  $\text{NO}_2^-$  pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. **(0,1 puntos)**

El  $\text{MnO}_4^-$  gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. **(0,1 puntos)**

- b) Cálculo de los moles de  $\text{KMnO}_4$ :

$n = 0,2 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ M} = 0,05 \text{ moles de } \text{KMnO}_4$  **(0,15 puntos)**

Cálculo de los moles de  $\text{KNO}_2$ :

$0,05 \text{ mol } \text{KMnO}_4 \times \frac{3 \text{ mol } \text{KNO}_2}{2 \text{ mol } \text{KMnO}_4} = 0,075 \text{ mol } \text{KNO}_2$  **(0,45 puntos)**

Cálculo de los gramos de  $\text{KNO}_2$ :

$0,075 \text{ mol } \text{KNO}_2 \cdot 85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,38 \text{ g de } \text{KNO}_2$  **(0,15 puntos)**

6. **(2 puntos)** Considere los siguientes potenciales de reducción estándar de la familia de los halógenos:

$\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$

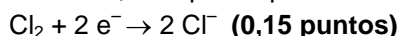
Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué especie ejercería de agente más oxidante? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
- b) ¿Qué especie se oxidaría más fácilmente? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
- c) ¿Se produciría reacción al borboteo  $\text{Cl}_2$  en una disolución con  $\text{Br}^-$ ? (0,5 puntos)
- d) ¿Se produciría reacción al añadir unos cristales de  $\text{I}_2$  a una disolución con  $\text{Cl}^-$ ? (0,5 puntos)

**RESPUESTA**

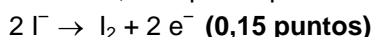
- a) El poder oxidante de una especie es su capacidad para oxidar a otra especie, reduciéndose ella misma. Por lo tanto, cuánto más positivo sea su potencial de reducción, mayor será su poder oxidante. **(0,2 puntos)**

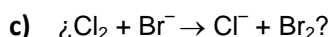
En este caso, la especie que actuaría como agente más oxidante es el  $\text{Cl}_2$ : **(0,15 puntos)**



- b) La especie que se oxidaría más fácilmente será la que tenga más bajo su potencial de reducción. **(0,2 puntos)**

En este caso, la especie que tendría mayor tendencia a oxidarse es el  $\text{I}^-$ : **(0,15 puntos)**



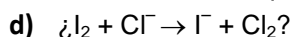


Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que  $\Delta G$  sea menor que 0, y como  $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$ ,  $\Delta\varepsilon > 0$ , es decir,  $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$ .

En este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,36 - (+1,07) = +0,29 \text{ V} \quad \mathbf{(0,25 \text{ puntos})}$$

Como  $\Delta\varepsilon^\circ > 0$ , sí que se producirá una reacción espontánea entre  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}^-$ . **(0,25 puntos)**

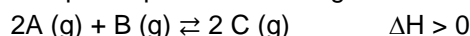


En este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +0,53 - (+1,36) = -0,83 \text{ V} \quad \mathbf{(0,25 \text{ puntos})}$$

Como  $\Delta\varepsilon^\circ < 0$ , no se producirá una reacción espontánea al añadir el  $\text{I}_2$  a la disolución de  $\text{Cl}^-$ . **(0,25 puntos)**

7. **(2 puntos)** En un recipiente de 5 L se introducen 3 moles de A y 2 moles de B, y se calienta todo a  $200^\circ\text{C}$ . La reacción que se produce es la siguiente:



- a) Si se sabe que ha reaccionado un 75% del reactivo A, calcule la  $K_c$  de la reacción. (1 punto)  
 b) Proponga dos formas distintas de aumentar el rendimiento de esta reacción sin tener que añadir más cantidad de reactivos. (1 punto)

#### RESPUESTA

- a) Planteamiento del equilibrio:

	$2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$			
mol Inicial	3	2	-	
mol equil.	$3-2x$	$2-x$	$2x$	<b>Planteamiento: (0,2 puntos)</b>

Cálculo de x: **(0,2 puntos)**

$$3 \text{ moles} \cdot 75/100 = 2,25 \text{ moles de A han reaccionado} \Rightarrow 2x = 2,25 \Rightarrow x = 1,125 \text{ mol}$$

Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{A}] = 0,75 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,15 \text{ M} \quad \mathbf{(0,1 \text{ puntos})}$$

$$[\text{B}] = 0,875 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,175 \text{ M} \quad \mathbf{(0,1 \text{ puntos})}$$

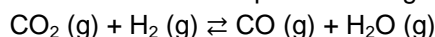
$$[\text{C}] = 2,25 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,45 \text{ M} \quad \mathbf{(0,1 \text{ puntos})}$$

Planteamiento y cálculo de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2 [\text{B}]} = \frac{0,45^2}{0,15^2 \cdot 0,175} = 51,4 \quad \mathbf{(0,3 \text{ puntos})}$$

- b) Se puntuará con **0,5 puntos cada una** de las propuestas. Posibles respuestas correctas:  
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 del producto C.  
Aumentar la presión del sistema: Según el principio de Le Chatelier, cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos. Hay 2 moles de producto por 3 moles de reactivos, así que aumentar la presión desplazará el equilibrio hacia la derecha ( $\rightarrow$ ), hacia la formación de C. (El mismo efecto produciría una reducción del volumen del reactor).  
Retirar producto C 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 C el sistema evolucionará hacia la derecha ( $\rightarrow$ ), para aumentar su formación.

8. **(2 puntos)** El  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$  reaccionan a altas temperaturas según el siguiente equilibrio:



En un reactor de 25 L se introducen 3 moles de  $\text{CO}_2$ , 3 moles de  $\text{H}_2$ , 5 moles de  $\text{CO}$  y 2 moles de agua, todo se calienta hasta 1000 K. La  $K_c$  a esa temperatura tiene un valor de 1,3.

- a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio y razone cómo evolucionará la reacción para alcanzarlo. (1 punto)
- b) Calcule las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio sabiendo que la suma de moles de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el mismo es de 7,24. (1 punto)

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

### RESPUESTA

- a) Cálculo de las concentraciones iniciales:

$$[\text{CO}_2] = 3 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,12 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2] = 3 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,12 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{CO}] = 5 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,2 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,08 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

Cálculo del cociente de reacción con las concentraciones iniciales dadas:

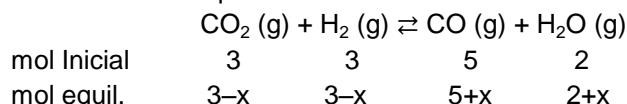
$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{0,2 \cdot 0,08}{0,12 \cdot 0,12} = 1,11 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = 1,3$$

Como  $Q_c \neq K_c$ , la mezcla no está en equilibrio. (0,2 puntos)

Al ser  $Q_c < K_c$ , para alcanzar el equilibrio el valor de  $Q_c$  debe aumentar para igualarse a  $K_c$ . Para ello, las concentraciones de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  deben aumentar y las de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplazará hacia la derecha ( $\rightarrow$ ). (0,4 puntos)

- b) Planteamiento del equilibrio:



**Planteamiento: (0,25 puntos)**

Cálculo de x:

$$5 + x + 2 + x = 7 + 2x = 7,24 \Rightarrow x = 0,12 \quad \text{(0,15 puntos)}$$

Moles de cada especie en el equilibrio:

$$n (\text{CO}_2) = 3-x = 2,88 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{H}_2) = 3-x = 2,88 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{CO}) = 5+x = 5,12 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{H}_2\text{O}) = 2+x = 2,12 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

Cálculo de las presiones parciales: (0,1 puntos cada una)

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{2,88 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 9,45 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2,88 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 9,45 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{5,12 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 16,79 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,12 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 6,95 \text{ atm}$$

(Nota: Si este apartado lo resuelven calculando la presión total y después calculando las presiones parciales usando fracciones molares, también se considerará correcto.)



9. **(2 puntos)** El etileno o eteno reacciona con  $F_2$  para dar tetrafluoruro de carbono ( $CF_4$ ) y fluoruro de hidrógeno, siendo todos ellos gases.

a) Escriba y ajuste la ecuación de la reacción de etileno con  $F_2$  y calcule la entalpía molar estándar de dicho proceso. (1 punto)

b) Si queremos que se liberen 746 kJ en esta reacción, ¿se podrá conseguir partiendo de 7 g de etileno? ¿cuántos gramos de  $F_2$  tendremos que añadir para que se liberen esos 746 kJ? (1 punto)

Datos:  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): etileno (g) = 52,3;  $CF_4$  (g) = - 680,0; HF (g) = - 268,5.

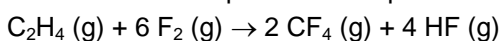
Masas atómicas: H = 1; C = 12; F = 19.

### RESPUESTA

a)  $C_2H_4$  (g) + 6  $F_2$  (g)  $\rightarrow$  2  $CF_4$  (g) + 4 HF (g) **(0,5 puntos)**

(El fallo en la fórmula del etileno descontará 0,25 puntos)

Cálculo de la entalpía molar del proceso:



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

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (CF_4) + 4 \Delta H_f^\circ (HF) - \Delta H_f^\circ (C_2H_4) - 6 \Delta H_f^\circ (F_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-680) + 4 \cdot (-268,5) - 52,3 - 0$$

$$\Delta H_r^\circ = -2486,3 \text{ kJ} \text{ **(0,5 puntos)**}$$

(Nota: Si responden - 2486,3 kJ/mol de etileno también será correcto)

b) Cálculo de los moles de etileno para que se desprenda ese calor (- 746 kJ)

$$-746 \text{ kJ} / -2486,3 \text{ kJ/mol} = 0,3 \text{ mol de etileno} \text{ **(0,25 puntos)**}$$

Cálculo de los gramos necesarios de etileno:

$$0,3 \text{ mol de etileno} \times \frac{28 \text{ g de etileno}}{1 \text{ mol de etileno}} = 8,4 \text{ g de etileno se necesitan} \text{ **(0,15 puntos)**}$$

Por lo tanto, si partimos de 7 g **no** habrá suficiente etileno para liberar ese calor. **(0,1 punto)**

Alternativas: Los cálculos también se pueden hacer con los moles de etileno que hay en esos 7 g y comparar con los 0,3 mol necesarios, o también calculando cuánto calor se liberaría en la reacción de esos 7 g. En cualquier caso, esta parte del apartado b) debería sumar en total 0,5 puntos.

Cálculo de los moles de  $F_2$ :

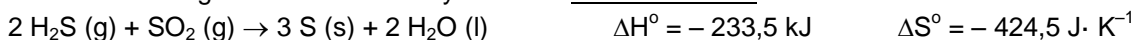
$$0,3 \text{ mol de etileno} \times \frac{6 \text{ mol de } F_2}{1 \text{ mol de etileno}} = 1,8 \text{ mol de } F_2 \text{ **(0,35 puntos)**}$$

Cálculo de los gramos de  $F_2$ :

$$1,8 \text{ mol de } F_2 \times \frac{38 \text{ g de } F_2}{1 \text{ mol de } F_2} = 68,4 \text{ g de } F_2 \text{ se necesitan} \text{ **(0,15 puntos)**}$$

10. **(2 puntos)**

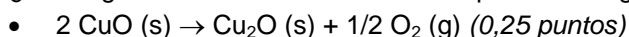
a) Considere las siguientes reacciones y conteste razonadamente a las cuestiones:



i) ¿Cuál de estas reacciones será espontánea a cualquier temperatura? (0,5 puntos)

ii) En la reacción que no es espontánea a cualquier temperatura, ¿por encima o por debajo de qué temperatura, en  $^\circ\text{C}$ , pasará a serlo? (0,75 puntos)

b) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía en los siguientes procesos? Justifique la respuesta.



- La condensación de amoníaco gaseoso. (0,25 puntos)
- La disolución de yoduro de potasio en agua. (0,25 puntos)

### RESPUESTA

a) i) Para que una reacción sea espontánea tendrá que cumplir que  $\Delta G < 0$ , o lo que es lo mismo, que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Para que esta expresión sea independiente de la temperatura, se tiene que cumplir que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ . Por lo tanto, la reacción que cumple estas dos condiciones es:  $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$ . **(0,5 puntos)**

ii) La reacción que no es espontánea a cualquier temperatura es:



En este caso,  $\Delta G = (-) - T(-) \Rightarrow$  Aquí para que  $\Delta G < 0$ , se tendrá que cumplir que  $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$$\text{Así, } T < \frac{-233,5 \text{ kJ}}{-0,4245 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} \Rightarrow T < 550 \text{ K} \quad \textbf{(0,65 puntos)}$$

Es decir, la reacción será espontánea siempre que la temperatura no supere los 277°C. **(0,1 puntos)**

b)  $2 \text{CuO} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$

Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.

Hay 0,5 moles de gas en los productos y ningún mol de gas en los reactivos, por lo tanto,  $\Delta S > 0$ . **(0,25 puntos)**

La condensación de amoníaco gaseoso.

Este proceso consiste en:  $\text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{l})$

La entropía (el desorden) de los diferentes estados de agregación de la materia varía según:

$$S^\circ_{\text{sólidos}} < S^\circ_{\text{líquidos}} < S^\circ_{\text{gases}}$$

En el caso de la condensación, la entropía disminuye al pasar de gas a líquido, por lo que la  $\Delta S < 0$ . **(0,25 puntos)**

La disolución de yoduro de potasio en agua.

El proceso:  $\text{KI} (\text{s}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{I}^- (\text{ac})$

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