

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)** Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.

 - 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. (1,20 puntos)
 - Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. (0,8 puntos)

Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.
- (2 puntos)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

 - Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:
$$\text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ---- } \text{HNO}_3 + \text{HI} \quad \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}; \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$$

¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)
 - En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:
 - El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)
 - El azufre es la especie que se reduce. (0,5 puntos)
- (2 puntos)** La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25 °C, es de $2,71 \cdot 10^{-3}$ M.

 - Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)
 - Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF, en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente dissociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF. (1 punto)

Masas atómicas: Mg = 24; S = 32; O = 16; Na = 23; F = 19.

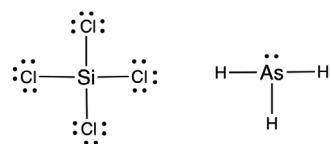
- (2 puntos)** La velocidad de la reacción $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{A}]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{B}]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

- Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
 - Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
 - Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)
- (2 puntos)** Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

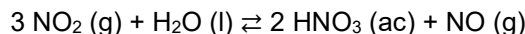
 - Los números cuánticos (n, l, m_l) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). (0,5 puntos)
 - La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. (0,5 puntos)
 - El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. (0,5 puntos)
 - El catión K^+ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. (0,5 puntos)

6. (2 puntos) Las estructuras de Lewis de las moléculas SiCl₄ y AsH₃ son las que se muestran en la figura de la derecha.

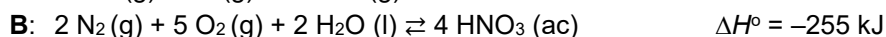


- a) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
- b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de SiCl₄. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. (0,5 puntos)

7. (2 puntos) Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: (1 punto)

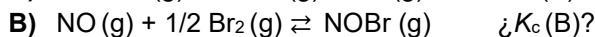
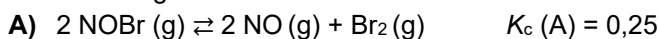


b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? (1 punto)

Datos: R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

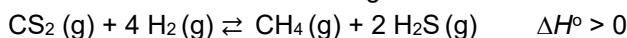
8. (2 puntos)

a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. (1 punto)

b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)

ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

9. (2 puntos)

a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B⁻) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

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

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH ₃		1,8·10 ⁻⁵
CH ₃ COOH		1,8·10 ⁻⁵	
	NO ₂ ⁻		2,6·10 ⁻¹¹
HCO ₃ ⁻		4,7·10 ⁻¹¹	

a) Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)

b) Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)

c) Se neutraliza completamente una disolución de NH₃ con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (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)** Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.

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. *(1,20 puntos)*

b) Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. *(0,8 puntos)*

Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.

RESPUESTA

a) $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$(\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-) \times 2$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 2 \text{Al} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. iónica **(0,2 puntos)**

$\text{KClO}_3 + 2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Molecular **(0,2 puntos)**

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

El ClO_3^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. **(0,1 puntos)**

b) Cálculo de los moles de reactivos:

15 g de Al / 27 g·mol⁻¹ = 0,55 moles de Al **(0,1 puntos)**

0,4 L x 0,5 M = 0,2 moles de KClO_3 **(0,1 puntos)**

Cálculo del reactivo limitante: **(0,3 puntos)**

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de Al}$

Como hay más Al del necesario, el reactivo limitante es el KClO_3 .

Cálculo de los gramos de AlCl_3 :

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{AlCl}_3}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3$ **(0,2 puntos)**

$0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3 \times 133,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 53,4 \text{ g de } \text{AlCl}_3$ se obtienen **(0,1 puntos)**

2. **(2 puntos)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:



¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)

b) En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:

i) El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)

ii) El azufre es la especie que se reduce. (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, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Para que sea $\Delta\varepsilon^\circ > 0$ en este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,96 - (+0,53) = +0,43 \text{ V}$$

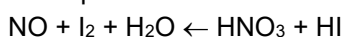
(0,3 puntos)

Nota: Si el razonamiento del sentido de la reacción se hace correctamente con el valor de los potenciales estándar de reducción de los reactivos, pero no se hace el cálculo numérico de $\Delta\varepsilon^\circ$, se valorará igualmente con 0,3 puntos.

La reducción la sufrirá el par NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$

La oxidación la sufrirá el par I_2/I^- : $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

Para que esto sea así la reacción transcurrirá espontáneamente hacia la izquierda:



(0,3 puntos)

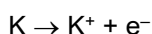
El reactivo que se reduce es el que contiene la especie que gana electrones, disminuyendo su número de oxidación, es decir, el HNO_3 .

(0,2 puntos)

El reactivo que se oxida es el que contiene la especie que pierde electrones, aumentando su número de oxidación, es decir, el HI .

(0,2 puntos)

b) i) **Falsa.** La semirreacción del potasio es:

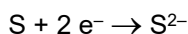


(0,25 puntos)

El potasio pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor, no el oxidante.

(0,25 puntos)

ii) **Verdadera.** La semirreacción del azufre es:



(0,25 puntos)

El azufre capta electrones, por lo que efectivamente, se reduce.

(0,25 puntos)

3. **(2 puntos)** La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25 °C, es de $2,71 \cdot 10^{-3}$ M.

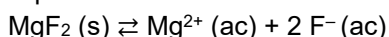
a) Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)

b) Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF , en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente dissociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF . (1 punto)

Masas atómicas: Mg = 24; S = 32; O = 16; Na = 23; F = 19.

RESPUESTA

a) Equilibrio de solubilidad:



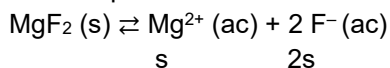
(0,25 puntos)

Expresión de su K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

(0,25 puntos)

Cálculo del producto de solubilidad del MgF_2 :



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = \text{s} \cdot (2\text{s})^2 = 4\text{s}^3 = 4 \cdot (2,71 \times 10^{-3})^3$$
$$K_{ps} = 8 \times 10^{-8}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de las concentraciones molares de los iones:

(0,2 puntos)

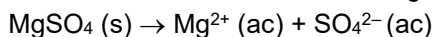
$$[\text{Mg}^{2+}] = \text{s} = 2,71 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2\text{s} = 5,42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

b) Cálculo de los moles de MgSO_4 :

$$7,2 \text{ mg MgSO}_4 \times \frac{1 \text{ g MgSO}_4}{1000 \text{ mg MgSO}_4} \times \frac{1 \text{ mol MgSO}_4}{120 \text{ g MgSO}_4} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol de MgSO}_4 \quad (0,2 \text{ puntos})$$

Cálculo de la concentración de iones magnesio:



Inicial $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Final - $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(0,15 puntos)

Cálculo de la concentración máxima de iones fluoruro:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow 8 \times 10^{-8} = 4 \times 10^{-4} \cdot [\text{F}^-]^2 \Rightarrow [\text{F}^-] = 0,014 \text{ M}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de los moles de iones fluoruro:

$$0,014 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ L} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^-$$

(0,15 puntos)

Cálculo de los gramos de NaF:

$$2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^- \times \frac{1 \text{ mol de NaF}}{1 \text{ mol F}^-} \times \frac{42 \text{ g NaF}}{1 \text{ mol NaF}} = 0,088 \text{ g de NaF} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

4. (2 puntos) La velocidad de la reacción $2\text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g}) \rightarrow \text{C} (\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{A}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{B}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{V}_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

- a) Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
- b) Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) Cálculo de los órdenes parciales de los reactivos:
 $v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,25)^\beta}{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,015}{0,030} = \frac{(0,25)^\beta}{(0,50)^\beta} \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow \beta = 1 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta}{k \cdot (0,50)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,03}{0,12} = \frac{(0,25)^\alpha}{(0,50)^\alpha} \Rightarrow 0,25 = (0,5)^\alpha \Rightarrow \alpha = 2 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 3 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Expresión de la ecuación de velocidad: } v = k [A]^2 [B] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- b) Cualquiera de los experimentos sirve para determinar la constante de velocidad, por ejemplo, con el experimento 1 y sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$0,015 = k (0,25)^2 (0,25) \Rightarrow k = 0,96 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Y las unidades:

$$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = k \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow k: \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Así: } k = 0,96 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) La velocidad de reacción se podría aumentar añadiendo un catalizador (positivo), ya que haría que la reacción transcurriese por un camino distinto donde la energía de activación fuera más baja y, por lo tanto, la reacción más rápida. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

- a) Los números cuánticos (n , l , m_l) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). *(0,5 puntos)*
- b) La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. *(0,5 puntos)*
- c) El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. *(0,5 puntos)*
- d) El catión K^+ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) Falsa. $Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$
El último electrón se encuentra en el orbital $6s^2$. **(0,25 puntos)**

$$\text{Nivel } 6 \Rightarrow n = 6$$

$$\text{Orbital } s \Rightarrow l = 0 \text{ y } m_l = 0$$

Por lo tanto, el número cuántico l es incorrecto ya que tiene que ser 0. **(0,25 puntos)**

- b) Verdadera.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según sus configuraciones electrónicas, el elemento X puede ceder 2 electrones al elemento Y que puede captarlos, llegando ambos a la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), por lo tanto, efectivamente, la combinación de los dos elementos tendrá la fórmula XY. **(0,5 puntos)**

- c) Falsa.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

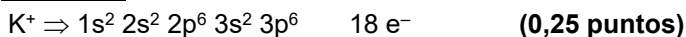
$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según su configuración electrónica, X pertenece al grupo 2 y está en el periodo 6. Por otro lado, Y pertenece al grupo 16 y está situado en el periodo 3.

La electronegatividad disminuye al bajar en un grupo y aumenta al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. En este caso, el elemento Y será el más electronegativo. **(0,25 puntos)**

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. El elemento X será el elemento de mayor radio atómico. **(0,25 puntos)**

d) Verdadera.



Como a Y le faltan dos electrones para adquirir la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), tendrá tendencia a captarlos para formar el anión Y^{2-} .

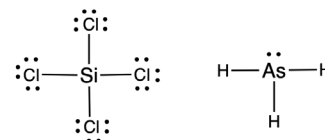


Por lo tanto, K^+ e Y^{2-} son dos especies isoelectrónicas.

Nota: X e Y son, respectivamente, Ba y S, pero no se pide en ningún momento que los identifiquen.

6. **(2 puntos)** Las estructuras de Lewis de las moléculas $SiCl_4$ y AsH_3 son las que se muestran en la figura de la derecha.

a) 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)*



b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de $SiCl_4$. Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*

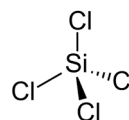
c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

a) **$SiCl_4$:** No hay pares de electrones libres, y los pares compartidos se distribuirán de modo que la repulsión entre ellos sea mínima. Así, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y coincidirá con su geometría molecular que será también **tetraédrica**.

Geometría electrónica: 0,25 puntos

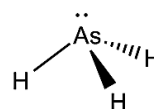
Geometría molecular: 0,25 puntos



AsH_3 : 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 un par de electrones libres, la molécula tendrá geometría de **pirámide trigonal**.

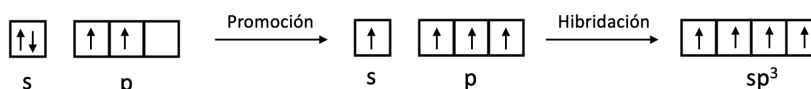
Geometría electrónica: 0,25 puntos

Geometría molecular: 0,25 puntos



b) Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

El Si no podría formar cuatro enlaces ya que tiene dos electrones de valencia apareados y sólo dos desapareados, por lo tanto, uno de esos dos electrones apareados promociona a un orbital vacío 3p. Para que los enlaces con los cloros sean iguales se produce una hibridación del orbital 3s con los tres 3p, dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 semiocupados que serán los que formarán enlace con los cloros. La hibridación del Si será, por tanto, **sp^3** . **(0,5 puntos)**

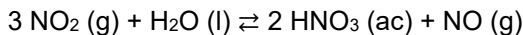


c) El enlace de hidrógeno se produce entre moléculas polares que poseen un átomo de hidrógeno

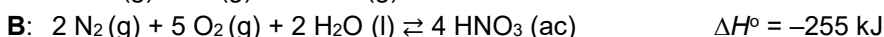
unido a un átomo pequeño muy electronegativo (N, O, F). **(0,25 puntos)**

El SiCl_4 no puede formar enlaces de hidrógeno porque no posee ningún H en su estructura, y el AsH_3 tampoco puede formarlos porque el As no cumple los requisitos de ser un átomo pequeño muy electronegativo. **(0,25 puntos)**

7. **(2 puntos)** Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



- a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: *(1 punto)*

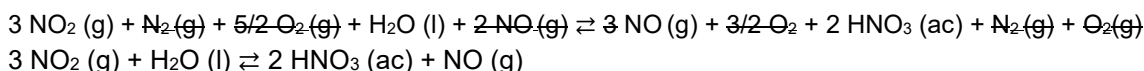
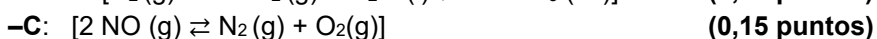
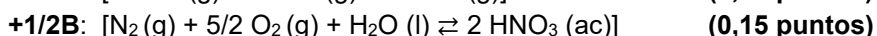
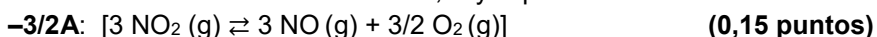


- b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? *(1 punto)*

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

RESPUESTA

- a) La combinación de las reacciones A, B y C para obtener la reacción buscada:



Por lo tanto:

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 \Delta H_A^\circ + 1/2 \Delta H_B^\circ - \Delta H_C^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 (-173) + 1/2 (-255) - (181) = 259,5 - 127,5 - 181 = -49 \text{ kJ} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$, la reacción es exotérmica. **(0,2 puntos)**

Nota: No es necesario que escriban todas las reacciones, si no lo hacen y el cálculo de la entalpía de la reacción es correcto, se puntuará con 0,8 puntos.

- b) Cálculo de los moles de ácido nítrico:

$$5000 \text{ g} / 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 79,37 \text{ mol de HNO}_3 \quad \textbf{(0,15 puntos)}$$

Cálculo del calor intercambiado:

$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{-49 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = -1944,56 \text{ kJ se liberan} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Cálculo de moles de NO que se forman:

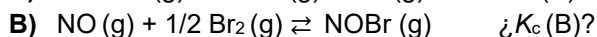
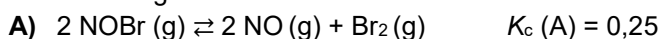
$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NO}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = 39,7 \text{ mol de NO se forman} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Cálculo del volumen de NO:

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \cdot V = 39,7 \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow V = 970 \text{ L de NO} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

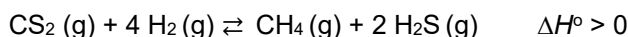
8. **(2 puntos)**

- a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. *(1 punto)*

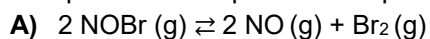
- b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



- i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)
 ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) La expresión de K_c para cada equilibrio es:



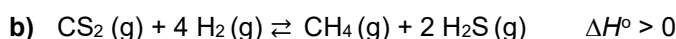
$$K_c(\text{A}) = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \quad (0,3 \text{ puntos})$$



$$K_c(\text{B}) = \frac{[\text{NOBr}]}{[\text{NO}] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Se puede observar que ambas reacciones (y ambas K_c) son una la inversa de la otra, y que además los coeficientes de B son la mitad que los de A. Por lo tanto, se obtiene la igualdad:

$$K_c(\text{B}) = \frac{1}{(K_c(\text{A}))^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{K_c(\text{A})}} = \frac{1}{\sqrt{0,25}} = 2 \quad (0,4 \text{ puntos})$$



i) **Falsa.** La expresión que relaciona las dos constantes es:

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Como } \Delta n = 3 - 5 = -2 \quad K_p = K_c (\text{RT})^{-2} \Rightarrow K_p \neq K_c \quad (0,25 \text{ puntos})$$

ii) **Verdadera.**

Principio de Le Chatelier. Si se aumenta la temperatura de un 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 endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos, por lo que se obtendrá más CH_4 . (0,3 puntos)

9. (2 puntos)

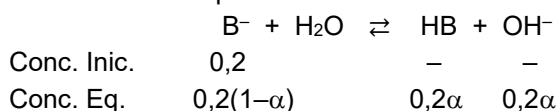
a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B^-) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

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

RESPUESTA

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



Cálculo de la $[\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 11,38 = 2,62$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow 2,62 = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo grado de disociación:

$$[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} = 0,2\alpha \Rightarrow \alpha = 0,012 \text{ o } 1,2\% \quad (0,2 \text{ puntos})$$

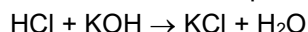
Cálculo de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{(0,2\alpha)^2}{0,2(1-\alpha)} = \frac{(2,4 \times 10^{-3})^2}{0,2(1-0,012)} = 2,9 \times 10^{-5} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de los moles de HCl: (0,5 puntos)

$$10 \text{ mL disolución} \times \frac{1,2 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,115 \text{ mol de HCl}$$

Moles de KOH necesarios para la neutralización: (0,15 puntos)



1 mol de HCl reacciona con 1 mol de KOH, por lo que se necesitarán 0,115 moles de KOH para neutralizar el HCl.

Gramos de KOH necesarios:

$$0,115 \text{ mol KOH} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,44 \text{ g de KOH} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

No tendremos suficiente KOH para llevar a cabo la neutralización. (0,1 puntos)

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH_3		$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	NO_2^-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-		$4,7 \cdot 10^{-11}$	

- Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)
- Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- Se neutraliza completamente una disolución de NH_3 con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (0,5 puntos)

RESPUESTA

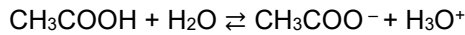
a) La tabla completa queda:

Ácido	Base	K_a	K_b
NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
HNO_2	NO_2^-	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Cada fila son **0,25 puntos** siempre que haya alguna justificación como las que siguen (con o sin ecuación química):

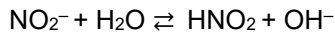
- El NH_3 (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el NH_4^+ .
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$

- El CH_3COOH (ácido) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CH_3COO^- .



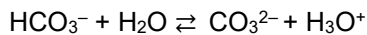
$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

- El NO_2^- (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el HNO_2 .



$$K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 2,6 \cdot 10^{-11} = 3,8 \cdot 10^{-4}$$

- El HCO_3^- (ácido en este caso) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CO_3^{2-} .

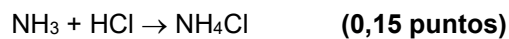


$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

- b)** Cuanto mayor sea la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución, mayor será la acidez y, por lo tanto, mayor será la fortaleza del ácido disuelto (considerando la misma concentración de los ácidos de partida). La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es mayor cuanto mayor es la constante de acidez (K_a), ya que más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de H_3O^+ . Así se concluye que el ácido más fuerte será aquel que tenga una K_a más alta. **(0,25 puntos)**



- c)** La reacción de neutralización:



$\text{NH}_4\text{Cl} \Rightarrow$ La sal se disocia en sus iones: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

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 ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dando un pH ácido a la disolución neutralizada. **(0,35 puntos)**