

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

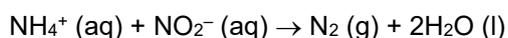
El examen consta de 5 preguntas y la calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos. Las preguntas 1 y 2 son obligatorias, y las preguntas 3, 4 y 5 ofrecen la posibilidad de elección entre apartados según se indica en cada una. Si se responde a más de un apartado optativo de una pregunta, sólo se corregirá aquel que se haya contestado en primer lugar, a no ser que se haya tachado.

PREGUNTA 1. (2 puntos)

Las reacciones químicas fusionadas (“fused chemical reactions”) son reacciones químicas, que después de iniciarse, tardan un tiempo antes de que se empiecen a producir cantidades significativas de los productos finales, es decir, no tienen lugar nada más mezclarse los reactivos. Este tipo de reacciones tienen aplicaciones en la industria farmacéutica para la liberación de fármacos de forma controlada, en la industria agrícola en la gestión de fertilizantes, y también tienen uso en la industria petrolera para tratar problemas de obstrucción de tuberías, especialmente en aguas profundas donde las temperaturas son extremadamente bajas y se forman depósitos de parafinas (ceras) y asfaltenos (compuestos pesados del petróleo). Para solucionar el problema de la obstrucción de las tuberías se pueden utilizar reacciones químicas fusionadas altamente exotérmicas que suministren mucho calor en las zonas donde sea necesario y así se fundan y redisuelvan los depósitos de cera.



Un ejemplo de este tipo de reacciones usadas en la industria petrolera es la reacción de los cationes amonio con los aniones nitrito en disolución acuosa a 25 °C:



Un estudio previo sobre la cinética de esta reacción indicó que es de orden 1 respecto a los cationes amonio, y ahora se han realizado dos experimentos más para determinar el orden de reacción respecto a los nitritos:

Experimento	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,01	0,20	$5,40 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	0,40	$1,08 \cdot 10^{-6}$

- Determine el orden de reacción respecto a los aniones nitritos, así como el orden total de la reacción, y escriba la ecuación de velocidad para esta reacción. (0,75 puntos)
- Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- Calcule el valor de la velocidad de reacción en el momento en el que $[\text{NH}_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M y $[\text{NO}_2^-] = 0,1$ M. ¿Cómo afecta la disminución de las concentraciones a la velocidad de la reacción?, y ¿cómo afectaría a la velocidad la adición de un catalizador? (0,75 puntos)

PREGUNTA 2. (2 puntos)

Seleccione, de forma razonada, aquella reacción o reacciones en las que se cumpla lo que se indica en cada apartado:

- $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl} (\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$
- $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 (\text{s})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$

- La posición de equilibrio no se verá afectada al duplicar el volumen del recipiente. (0,4 puntos)
- Se cumple que $K_p = K_c / (RT)$. (0,4 puntos)
- El rendimiento será el mismo al añadir más cantidad de todos los reactivos. (0,4 puntos)
- El rendimiento se reducirá al disminuir la temperatura. (0,4 puntos)
- El rendimiento aumentará al añadir un catalizador. (0,4 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.

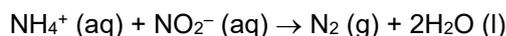
PREGUNTA 1. (2 puntos)

Las reacciones químicas fusionadas (“fused chemical reactions”) son reacciones químicas, que después de iniciarse, tardan un tiempo antes de que se empiecen a producir cantidades significativas de los productos finales, es decir, no tienen lugar nada más mezclarse los reactivos. Este tipo de reacciones tienen aplicaciones en la industria farmacéutica para la liberación de fármacos de forma controlada, en la industria agrícola en la gestión de fertilizantes, y también tienen uso en la industria petrolera para tratar problemas de obstrucción de tuberías, especialmente en aguas profundas donde las temperaturas son extremadamente bajas y se forman depósitos de parafinas (ceras) y asfaltenos (compuestos pesados del petróleo). Para solucionar el problema de la obstrucción de las tuberías se pueden utilizar reacciones químicas fusionadas altamente exotérmicas que suministren mucho calor en las zonas donde sea necesario y así se fundan y redisuelvan los depósitos de cera.



Un ejemplo de este tipo de reacciones usadas en la industria petrolera es la reacción de los cationes amonio con los aniones nitrito en disolución acuosa a 25 °C:

Un estudio previo sobre la cinética de esta reacción indicó que es de orden 1 respecto a los cationes amonio, y ahora se han realizado dos experimentos más para determinar el orden de reacción respecto a los nitritos:



Un estudio previo sobre la cinética de esta reacción indicó que es de orden 1 respecto a los cationes amonio, y ahora se han realizado dos experimentos más para determinar el orden de reacción respecto a los nitritos:

Experimento	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,01	0,20	$5,40 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	0,40	$1,08 \cdot 10^{-6}$

- a) Determine el orden de reacción respecto a los aniones nitritos, así como el orden total de la reacción, y escriba la ecuación de velocidad para esta reacción. (0,75 puntos)
- b) Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Calcule el valor de la velocidad de reacción en el momento en el que $[\text{NH}_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M y $[\text{NO}_2^-] = 0,1$ M. ¿Cómo afecta la disminución de las concentraciones a la velocidad de la reacción?, y ¿cómo afectaría a la velocidad la adición de un catalizador? (0,75 puntos)

RESPUESTA

- a) Cálculo del orden parcial respecto a los nitritos:
 $v = k [\text{NH}_4^+]^\alpha [\text{NO}_2^-]^\beta \Rightarrow \alpha = 1 \quad v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,01) \cdot (0,20)^\beta}{k \cdot (0,01) \cdot (0,40)^\beta} \Rightarrow \frac{5,40 \times 10^{-7}}{1,08 \times 10^{-6}} = \frac{(0,20)^\beta}{(0,40)^\beta} \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow \beta = 1 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Expresión de la ecuación de velocidad: } v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] \quad (0,25 \text{ puntos})$$

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

$$5,4 \cdot 10^{-7} = k (0,01) (0,20) \Rightarrow k = 2,7 \cdot 10^{-4} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Y las unidades:

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

$$\text{Así: } k = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Cálculo de la velocidad:

$$v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] \Rightarrow v = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Comparando este valor de la velocidad con los valores de las velocidades iniciales, se puede decir que la disminución de la concentración de los reactivos implica un descenso en la velocidad de reacción. (Nota: Una explicación general correcta del efecto de las concentraciones en la velocidad de reacción sin comparar los valores numéricos obtenidos en este apartado con los de la tabla, también es válida) **(0,25 puntos)**

Un catalizador (positivo) provoca que la reacción transcurra por un camino de reacción distinto donde la energía de activación es más baja, lo que hace que la velocidad de la reacción aumente.

(0,25 puntos)

PREGUNTA 2. (2 puntos)

Seleccione, de forma razonada, aquella reacción o reacciones en las que se cumpla lo que se indica en cada apartado:

- | | |
|---|----------------------|
| i) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl} (\text{g})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| ii) $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ | $\Delta H^\circ > 0$ |
| iii) $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 (\text{s})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| iv) $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| v) $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ | $\Delta H^\circ > 0$ |

- a) La posición de equilibrio no se verá afectada al duplicar el volumen del recipiente. (0,4 puntos)
b) Se cumple que $K_p = K_c / (RT)$. (0,4 puntos)
c) El rendimiento será el mismo al añadir más cantidad de todos los reactivos. (0,4 puntos)
d) El rendimiento se reducirá al disminuir la temperatura. (0,4 puntos)
e) El rendimiento aumentará al añadir un catalizador. (0,4 puntos)

RESPUESTA

- a) El aumentar el volumen del recipiente (sin variación de la temperatura) es equivalente a disminuir la presión. Según el principio de Le Chatelier, cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. Entonces, si la posición de equilibrio no se modifica será porque, o bien el número de moles gaseosos de reactivos y productos es el mismo, o bien no hay moles gaseosos. **(0,2 puntos)**

Las reacciones que cumplen esto son la **i)** y **iv)**.

(0,2 puntos)

Nota: La explicación puede hacerse también planteando las K_c y ver cuáles son independientes del volumen.

- b) Para que la expresión que relaciona la K_p con la K_c sea la que se indica, se tiene que cumplir que $\Delta n = -1$. $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c / (RT) = K_c (RT)^{-1}$ **(0,2 puntos)**
La reacción que cumple esto es la **iii)**. **(0,2 puntos)**

- c) Si aumenta la cantidad de alguno de los reactivos, por el principio de Le Chatelier, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo, es decir, hacia los productos, y así se aumentará el rendimiento. Por lo tanto, si el rendimiento no se modifica al añadir más reactivo/s será porque las especies que los constituyen no aparecen en la constante de equilibrio, que es el caso de los reactivos sólidos. **(0,2 puntos)**

La única reacción que cumple que todos los reactivos son sólidos es la ii). **(0,2 puntos)**

- d) *Principio de Le Chatelier*: Si se disminuye la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que libere calor. Para que el rendimiento disminuya, el equilibrio se tiene que desplazar hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación de los reactivos, y esto ocurría en el caso de las reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$). **(0,2 puntos)**

Las reacciones que cumplen esto son la ii) y la v). **(0,2 puntos)**

- e) Un catalizador no influye sobre la posición de un equilibrio, sólo afecta a la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio. Por lo tanto, un catalizador nunca aumentará el rendimiento de una reacción. **(0,2 puntos)**

Ninguna reacción aumentará su rendimiento al añadir un catalizador. **(0,2 puntos)**

Nota: Una selección **no razonada** de las reacciones en cada apartado implicará la no puntuación en ese apartado.

PREGUNTA 3. (2 puntos)

- a) La entalpía de formación (ΔH_f°) de un mol de amoníaco gaseoso es -46 kJ a 298 K. Escriba y ajuste la reacción química correspondiente a esa entalpía y calcule la entropía de la misma. Razone si el proceso de formación de amoníaco será espontáneo a esa temperatura. **(1,5 puntos)**

Datos: S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): NH_3 (g) = 192,5; N_2 (g) = 191,5; H_2 (g) = 130,7.

Responda solo a uno de estos dos apartados (3B o 3C):

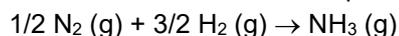
- 3B)** Si una reacción sólo es espontánea a temperaturas muy bajas, ¿qué se puede decir de los signos de la entalpía y de la entropía de reacción? Justifique la respuesta. **(0,5 puntos)**
- 3C)** Al disolver un determinado sólido en agua en un vaso metálico se comprueba que el cambio de entalpía es positivo. ¿Se puede decir que en este proceso de disolución se absorberá calor del entorno que lo rodea y que el vaso se sentirá caliente? Razone la respuesta. **(0,5 puntos)**

RESPUESTA

- a) La reacción química de formación de un mol de amoníaco:



Cálculo de la variación de entropía:



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

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = S^\circ (\text{NH}_3) - \frac{1}{2} S^\circ (\text{N}_2) - \frac{3}{2} S^\circ (\text{H}_2)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 192,5 - \frac{1}{2} \cdot (191,5) - \frac{3}{2} \cdot (130,7) = -99,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \mathbf{(0,5 \text{ puntos})}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -99,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -0,0993 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - [298 \text{ K} \cdot (-0,0993 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})] = -16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta G_r^\circ < 0$, el proceso es espontáneo. **(0,5 puntos)**

- 3B)** Para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$

Si la reacción es sólo espontánea ($\Delta G < 0$) a temperaturas muy bajas, esto sólo se cumple cuando ΔH y ΔS sean las dos negativas. Un valor pequeño de T reducirá la influencia de ΔS . **(0,5 puntos)**

- 3C)** Si el cambio de entalpía es positivo, es decir, $\Delta H > 0$, significa que se trata de un proceso endotérmico. En un proceso endotérmico, efectivamente, se absorbe calor del entorno hacia el vaso. **(0,25 puntos)**

Sin embargo, esa absorción de calor lo que propicia es que baje la temperatura del sistema y el vaso metálico se sienta frío, por lo que la segunda parte de la afirmación es incorrecta. **(0,25 puntos)**

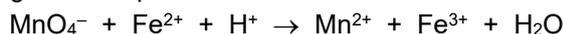
PREGUNTA 4. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (4A o 4B):

4A) Se prepara una disolución de concentración $5,9 \times 10^{-3}$ M de un ácido monoprótico HA, que tiene un pH de 3,45.

- Calcule la concentración de todas las especies presentes en dicha disolución. (0,5 puntos)
- Calcule el grado de disociación del ácido HA. (0,5 puntos)
- Calcule el valor de la constante del ácido (K_a) y de la constante K_b de su base conjugada. (1 punto)

4B) Para determinar el contenido de hierro en un mineral se puede hacer reaccionar el Fe^{2+} presente en el mismo con permanganato de potasio en medio ácido convirtiéndolo en Fe^{3+} :

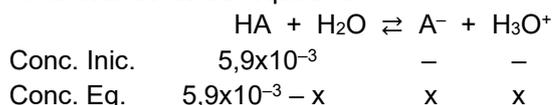


- Ajuste por el método del ión-electrón la reacción redox que se produce, indicando cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor. (1 punto)
- Se analizan 10,2 g de una muestra de un mineral de hierro, y se supone que todo el hierro presente está en forma de Fe^{2+} . Para transformarlo completamente se necesitan 42 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio. Determine el porcentaje de hierro en el mineral. (1 punto)

Datos: Masa atómica: Fe = 56.

RESPUESTA 4A

a) Planteamiento del equilibrio. (0,2 puntos)



Cálculo de la $[\text{H}_3\text{O}^+]$. (0,2 puntos)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; \text{pH} = 3,45 \text{ así que } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = x = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$[\text{HA}] = 5,9 \times 10^{-3} - x = 5,9 \times 10^{-3} - 3,55 \times 10^{-4} = 5,55 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

b) Cálculo del grado de disociación. (0,5 puntos)

$$\alpha = \frac{x}{C_0} = \frac{3,55 \times 10^{-4}}{5,9 \times 10^{-3}} = 0,06 \text{ o } 6\%$$

c) Cálculo de K_a : (0,5 puntos)

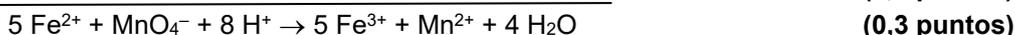
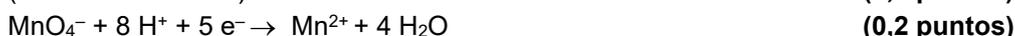
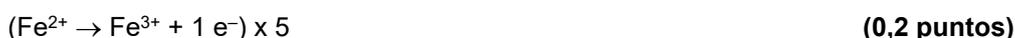
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(3,55 \times 10^{-4})^2}{5,55 \times 10^{-3}} = 2,27 \times 10^{-5}$$

Cálculo de K_b : (0,5 puntos)

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,27 \times 10^{-5}} = 4,4 \times 10^{-10}$$

RESPUESTA 4B

a) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$



El Fe^{2+} pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,15 puntos)

El MnO_4^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,15 puntos)

b) Moles de MnO_4^- :

$$0,25 \text{ M} = n / 0,042 \text{ L} \Rightarrow n = 0,0105 \text{ mol de } \text{MnO}_4^- \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$\text{Moles de Fe}^{2+} \Rightarrow 0,0105 \text{ mol MnO}_4^- \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = 0,0525 \text{ mol de Fe}^{2+} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

$$\text{Gramos de Fe}^{2+} \Rightarrow 0,0525 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,94 \text{ g de Fe}^{2+} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$\text{Porcentaje de hierro} \Rightarrow \frac{2,94 \text{ g}}{10,2 \text{ g}} \times 100 = 28,8 \% \quad (0,3 \text{ puntos})$$

PREGUNTA 5. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (5A o 5B):

5A) a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del CaO(s). (1,5 puntos)

b) Determine la entalpía de disociación del O₂(g) a partir de los siguientes datos: (0,5 puntos)

$$\text{Energía de red del CaO(s): } \Delta H_{\text{red}} = -3411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Entalpía estándar de formación del CaO(s): } \Delta H_f^\circ = -635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Entalpía de sublimación del Ca(s): } \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1^{\text{a}} \text{ energía de ionización del Ca(g): } EI_1 = 596 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2^{\text{a}} \text{ energía de ionización del Ca(g): } EI_2 = 1152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1^{\text{a}} \text{ Afinidad electrónica del O(g): } AE_1 = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2^{\text{a}} \text{ Afinidad electrónica del O(g): } AE_2 = 744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5B) Conteste de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Por qué el punto de ebullición del NH₃ es mucho mayor que el del PH₃? (0,5 puntos)

b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de PH₃. (0,5 puntos)

c) ¿Son correctos los siguientes conjuntos de números cuánticos (*n*, *l*, *m_l*) para un orbital? Si un conjunto es correcto indique a qué tipo de orbital pertenece, y si no lo es proponga una sola modificación para que la combinación sea correcta. (0,5 puntos)

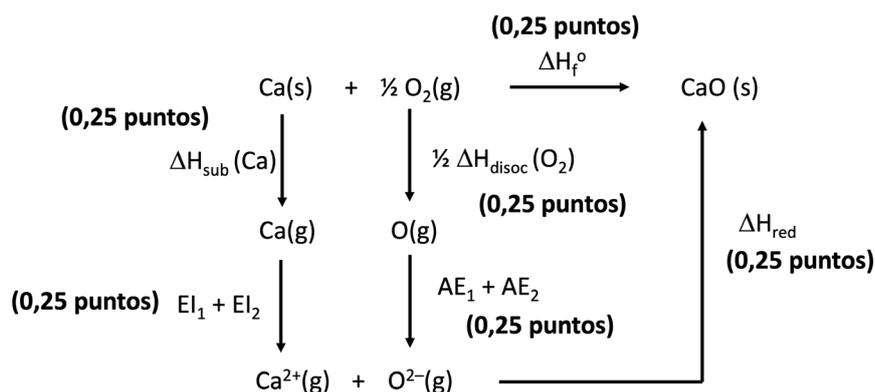
i) (2, 2, 1)

ii) (2, 1, 0)

d) Escriba la configuración electrónica del elemento químico con número atómico 32 e identifíquelo indicando a qué grupo y periodo pertenece. ¿Este elemento tendrá menor o mayor radio atómico que el bromo? (0,5 puntos)

RESPUESTA 5A

a) Ciclo de Born-Haber:



b) $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) + EI_1 + EI_2 + AE_1 + AE_2 + \Delta H_{\text{red}}$ (0,25 puntos)

Así, la entalpía de disociación del O₂(g) se calcularía:

$$\Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) = 2 [\Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) - EI_1 - EI_2 - AE_1 - AE_2 - \Delta H_{\text{red}}]$$

$$\Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) = 2 [-635 - 178 - 596 - 1152 + 141 - 744 + 3411] = 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

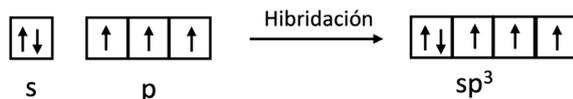
RESPUESTA 5B

a) Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares de un compuesto, mayor será su temperatura de ebullición puesto que habrá que vencer esas fuerzas para que pueda pasar a fase gas. Ambas son moléculas polares, por lo que se unirán entre sí por interacciones de van der Waals (dipolo permanente-dipolo permanente). Sin embargo, entre las moléculas de NH₃, se establecen también enlaces de hidrógeno, ya que los átomos de hidrógeno están unidos a un

átomo pequeño y muy electronegativo como es el N. Los enlaces de hidrógeno son mucho más fuertes que las fuerzas de van der Waals, lo que justifica que el NH₃ tenga un punto de ebullición mucho mayor. **(0,5 puntos)**

b) P: [Ne] 3s² 3p³

El átomo de fósforo tiene que dar lugar a tres enlaces con los H en la molécula de PH₃ a la vez que tiene un par de electrones libres. Para que esto ocurra cumpliendo con la geometría de la molécula y en orbitales de igual simetría y tamaño, el P sufre una hibridación de un orbital s con tres orbitales p, lo que da lugar a una **hibridación sp³**. Así, se obtienen 4 orbitales sp³, uno de los cuales está lleno y los otros tres semiocupados que serán los que formarán enlace con los hidrógenos. **(0,5 puntos)**



c) Los valores que pueden tomar los números cuánticos de un orbital son:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots (n-1) \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots +l$$

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) (2, 2, 1) \Rightarrow No es correcto, ya que cuando $n = 2$, l sólo puede valer 0 o 1. **(0,15 puntos)**

Así, posibles combinaciones correctas con una sola modificación podrían ser (con mencionar una sola se dará por correcto): **(0,1 puntos)**

$$(3, 2, 1), (4, 2, 1), (5, 2, 1), (6, 2, 1), (7, 2, 1), (2, 1, 1)$$

ii) (2, 1, 0) \Rightarrow Sí es posible. **(0,15 puntos)**

Corresponde a un orbital p (2p). **(0,1 puntos)**

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

d) Z = 32 Elemento: germanio, Ge. Grupo 14. Periodo 4. **(0,15 puntos)**

$$\text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 \quad \text{b) } \text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$$

Nota: La configuración electrónica Ge = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p² también es correcta.

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. El Ge está en el periodo 4 y el Br está al final de ese mismo periodo, así que el Ge tendrá mayor radio atómico que el Br. **(0,25 puntos)**