**El examen consta de 5 preguntas y la calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos. La pregunta 1 es obligatoria, y las preguntas 2 a 5 ofrecen la posibilidad de elección entre dos apartados según se indica. 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.**

MODELO ORIENTATIVO DE EXAMEN

**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 ºC:

$$NH_4^+ (aq) + NO_2^- (aq) \rightarrow N_2 (g) + 2H_2O (l)$$

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 | $[NH_4^+]_0$ (mol·L$^{-1}$) | $[NO_2^-]_0$ (mol·L$^{-1}$) | $V_0$ (mol·L$^{-1}$·s$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **1** | 0,01 | 0,20 | $5{,}40\cdot10^{-7}$ |
| **2** | 0,01 | 0,40 | $1{,}08\cdot10^{-6}$ |

**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 $[NH_4^+] = 5\cdot10^{-3}$ M y $[NO_2^-] = 0{,}1$ 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)***

**Responda <u>solo</u> a uno de estos dos apartados (2A o 2B)**:

**2A) a)** Se adicionan 5 mg de $BaCO_3$ en 400 mL de agua a 298 K, ¿se disolverá todo el sólido? *(1 punto)*

**b)** ¿La expresión del producto de solubilidad del $Pb(IO_3)_2$ es $K_{ps} = [Pb^{2+}]^2 [IO_3^-]$? Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*

**c)** En una disolución saturada de $Na_3PO_4$, la $[Na^+]$ es 0,3 M, ¿cuál es la solubilidad molar del $Na_3PO_4$? *(0,5 puntos)*

Datos: $K_{ps}(BaCO_3) = 5\cdot10^{-9}$. Masas atómicas: Ba = 137,3; C = 12; O = 16.

**2B)** Se prepara una disolución de concentración $5{,}9\text{x}10^{-3}$ M de un ácido monoprótico HA, que tiene un pH de 3,45.

**a)** Calcule la concentración de todas las especies presentes en dicha disolución. *(0,5 puntos)*

**b)** Calcule el grado de disociación del ácido HA. *(0,5 puntos)*

**c)** Calcule el valor de la constante del ácido ($K_a$) y de la constante $K_b$ de su base conjugada. *(1 punto)*

**PREGUNTA 3.** ***(2 puntos)***

**Responda <u>solo</u> a uno de estos dos apartados (3A o 3B)**:

**3A) a)** La entalpía de formación ($\Delta H_f^o$) de <u>un mol</u> de amoniaco 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 amoniaco será espontáneo a esa temperatura. *(1,5 puntos)*

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

**b)** 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)*

**3B)** En un recipiente se introdujeron un mol de monóxido de nitrógeno y otro mol de dihidrógeno, y se calentaron hasta 750 K, alcanzándose el siguiente equilibrio:

$$2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightleftarrows N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

En el equilibrio, la presión total fue de 10,9 atm y el grado de disociación del NO fue 0,7.

**a)** Calcule las presiones parciales de todos los componentes en dicho equilibrio. *(1,2 puntos)*

**b)** Calcule los valores de $K_p$ y $K_c$ para ese equilibrio a 750 K. *(0,8 puntos)*

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

**PREGUNTA 4.** ***(2 puntos)***

**Responda <u>solo</u> a uno de estos dos apartados (4A o 4B)**:

**4A)** Justifique si los siguientes procesos redox son espontáneos o no en condiciones estándar. En cada caso ajuste la ecuación e identifique al oxidante y al reductor.

**a)** $Zn + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ *(0,5 puntos)*

**b)** $Cu^{2+} + Ag \rightarrow Cu + Ag^+$ *(0,5 puntos)*

**c)** $I_2 + Fe^{2+} \rightarrow I^- + Fe^{3+}$ *(0,5 puntos)*

**d)** $Cr + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$ *(0,5 puntos)*

Datos: $\varepsilon^o(Cu^{2+}/Cu)$ = + 0,34 V; $\varepsilon^o(Zn^{2+}/Zn)$ = – 0,76 V; $\varepsilon^o(Ag^+/Ag)$ = + 0,80 V; $\varepsilon^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = + 0,77 V; $\varepsilon^o(I_2/I^-)$ = + 0,54 V; $\varepsilon^o(Cr^{3+}/Cr)$ = – 0,74 V; $\varepsilon^o(H^+/H_2)$ = 0,0 V.

**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 $Fe^{3+}$:

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

**a)** 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)*

**b)** 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.

**PREGUNTA 5.** ***(2 puntos)***

**Responda <u>solo</u> 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)*

**c)** Determine la entalpía de disociación del $O_2$(g) a partir de los siguientes datos: *(0,5 puntos)*

Datos: Energía de red del CaO(s): $\Delta H_{red}$ = –3411 $kJ \cdot mol^{-1}$; Entalpía estándar de formación del CaO(s): $\Delta H_f^o$ = –635 $kJ \cdot mol^{-1}$; Entalpía de sublimación del Ca(s): $\Delta H_{sub}$ (Ca) = 178 $kJ \cdot mol^{-1}$; 1ª energía de ionización del Ca(g): $EI_1$ = 596 $kJ \cdot mol^{-1}$; 2ª energía de ionización del Ca(g): $EI_2$ = 1152 $kJ \cdot mol^{-1}$; 1ª Afinidad electrónica del O(g): $AE_1$ = –141 $kJ \cdot mol^{-1}$; 2ª Afinidad electrónica del O(g): $AE_2$ = 744 $kJ \cdot mol^{-1}$

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

**a)** ¿Por qué el punto de ebullición del $NH_3$ es mucho mayor que el del $PH_3$? *(0,5 puntos)*

**b)** Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de $PH_3$. *(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)*

MODELO ORIENTATIVO DE EXAMEN