

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 se hace reaccionar ácido nítrico con dicloro se obtiene ácido clórico, dióxido de nitrógeno y agua.

 - Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. (1 punto)
 - Si al abrir la botella de ácido nítrico para hacer la reacción en el laboratorio, se nos cayera un anillo de oro dentro de la botella ¿se salvaría el anillo?, ¿y si el anillo fuera de plata? Razone las respuestas. (1 punto)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$
- (2 puntos)**

 - Justifique si en las siguientes reacciones la especie de cobre usada como reactivo se comporta como agente oxidante o como agente reductor, indicando su semirreacción:
 - $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$ (0,5 puntos)
 - $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$ (0,5 puntos)
 - $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$ (0,5 puntos)
 - Ordene las siguientes especies de menor a mayor número de oxidación del nitrógeno. Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
 - NaNO_2
 - N_2O
 - Na_3N
 - NO
 - N_2
- (2 puntos)** Se ha determinado que para la reacción $\text{A}(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{D}(\text{g}) + \text{E}(\text{g})$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$. Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

 - Indique el orden parcial de los reactivos y el orden global de la reacción. (0,5 puntos)
 - ¿Cómo variará la velocidad de reacción si se duplica la concentración de A manteniendo constante la concentración de B? (0,5 puntos)
 - El reactivo C no aparece en la ecuación de velocidad, ¿se puede afirmar que no se consume durante la reacción? (0,5 puntos)
 - ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante? (0,5 puntos)
- (2 puntos)** Considere las siguientes moléculas: SCl_2 y BeCl_2 .

 - 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)
 - Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de BeCl_2 . Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- (2 puntos)**

 - Escriba la configuración electrónica de los siguientes iones: H^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Li^+ , S^{2-} , y agrupe aquellos que sean isoelectrónicos. (1 punto)
 - Explique por qué los puntos de ebullición del HF (293 K) y del HCl (188 K) son tan diferentes. (0,5 puntos)
 - Considere los elementos químicos C y Si e indique razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor radio atómico y cuál tendrá una mayor energía de ionización. (0,5 puntos)

6. **(2 puntos)** La concentración de HCl en el estómago (jugo gástrico) es, aproximadamente, 0,08 M, y cuando existe la sensación de “acidez estomacal” el contenido de HCl en el estómago llega a valores del 0,1 M.
- ¿Cuál es el pH del jugo gástrico en ambas situaciones? (0,3 puntos)
 - Si tenemos sensación de “acidez estomacal” y disponemos de un antiácido que tiene una fórmula abreviada como $M(OH)_4$, ¿Cuántos gramos del antiácido necesitaríamos ingerir para rebajar la concentración de HCl en el estómago hasta el valor adecuado de 0,08 M? Considere un volumen del estómago de 800 mL. (0,8 puntos)
Dato: Masa molar ($M(OH)_4$) = 144 g/mol
 - Si en lugar de tener HCl en el jugo gástrico tuviéramos ácido acético en una concentración 0,08 M (CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ¿cuál sería el pH en nuestro estómago? (0,9 puntos)
7. **(2 puntos)** Responda a las siguientes cuestiones de forma razonada:
- Se dispone de dos disoluciones acuosas de la misma concentración de KOH y NH_3 , ¿cuál de ellas tendrá el pOH más bajo? ($K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) (0,5 puntos)
 - Escriba la expresión de K_b para la especie HS^- indicando el equilibrio químico al que se refiere. (0,5 puntos)
 - A 60 °C el valor del producto iónico del agua (K_w) es 10^{-13} . Calcule el valor del pH del agua a esa temperatura. (0,5 puntos)
 - Si a 10 mL de una disolución acuosa de un ácido débil HA se le añaden 10 mL de una disolución de NaOH de la misma concentración, justifique el carácter ácido, básico o neutro de la disolución resultante. (0,5 puntos)
8. **(2 puntos)** El clorato de potasio sólido descompone para dar cloruro de potasio sólido y oxígeno gas. La entalpía del proceso es de $-22,2$ kJ por mol de clorato descompuesto.
- Escriba y ajuste la ecuación de descomposición del clorato de potasio y calcule la entalpía molar de formación de este reactivo. (0,8 puntos)
 - Calcule el calor que se desprenderá al obtener 13,5 L de oxígeno, medidos a 25 °C y 1,5 atmósferas, y los gramos que serán necesarios de clorato de potasio. (0,8 puntos)
 - ¿Se puede afirmar que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura? Justifique la respuesta. (0,4 puntos)
- Datos: Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): Cloruro de potasio (s) = $-436,7$.
9. **(2 puntos)** El fosgeno ($COCl_2$) es un intermedio importante en algunos procesos de la industria química de los plásticos y los pesticidas entre otros, aunque también es un gas venenoso. El fosgeno descompone según el siguiente equilibrio:
- $$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H > 0$$
- Si en un recipiente de 50 L se introducen 150 g de fosgeno a 1000K, y en el equilibrio se detecta que se han formado 100 g de Cl_2 , determine:
- Los gramos de fosgeno que quedarán sin descomponer y las presiones parciales de CO y Cl_2 una vez establecido el equilibrio. (1 punto)
 - Si queremos reducir la descomposición del fosgeno, ¿qué deberíamos hacer con la temperatura y la presión de trabajo? (1 punto)
- Masas atómicas: C = 12; Cl = 35,5; O = 16.
10. **(2 puntos)** Indique, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- Como los productos de solubilidad a 18 °C del $Fe(OH)_2$ ($K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-14}$) y del $PbCrO_4$ ($K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-14}$) son casi iguales, sus solubilidades molares en agua también lo serán. (1 punto)
 - La solubilidad en agua del MgF_2 ($K_{ps} = 6,4 \cdot 10^{-9}$) aumenta al añadir a la disolución la sal soluble NaF. (0,5 puntos)
 - Si se preparan 150 mL de una disolución saturada de CuBr ($K_{ps} = 4,15 \cdot 10^{-8}$), y después se evaporan 50 mL de agua manteniendo constante la temperatura, la concentración de los iones en la disolución no variará. (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 se hace reaccionar ácido nítrico con dicloro se obtiene ácido clórico, dióxido de nitrógeno y agua.

a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. (1 punto)

b) Si al abrir la botella de ácido nítrico para hacer la reacción en el laboratorio, se nos cayera un anillo de oro dentro de la botella ¿se salvaría el anillo?, ¿y si el anillo fuera de plata? Razone las respuestas. (1 punto)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$

RESPUESTA

a) $\text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (0,2 puntos)

$(\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 10$ (0,2 puntos)

$\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$ (0,2 puntos)

$10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 20 \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{H}_2\text{O}$

$10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Iónica (0,2 puntos)

$10 \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HClO}_3 + 10 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Molecular (0,2 puntos)

Nota: La ecuación iónica la podrían dejar así también puesto que necesitan protones en ambos lados: $10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 10 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$

b) ¿ $\text{HNO}_3 + \text{Au} \rightarrow \text{NO} + \text{Au}^{3+}$?

Para que las reacciones sean espontáneas 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, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

En el caso del anillo de oro:

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = +0,96 - (+1,50) = -0,54 \text{ V}$

(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, no se producirá una reacción espontánea, por lo que el anillo de oro se salvará.

(0,25 puntos)

¿ $\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{NO} + \text{Ag}^+$?

En el caso del anillo de plata:

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,96 - (+0,80) = +0,16 \text{ V}$

(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, sí que se producirá una reacción espontánea y el anillo de plata se destruirá.

(0,25 puntos)

2. **(2 puntos)**

- a) Justifique si en las siguientes reacciones la especie de cobre usada como reactivo se comporta como agente oxidante o como agente reductor, indicando su semirreacción:
- i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$ (0,5 puntos)
 - ii) $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$ (0,5 puntos)
 - iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$ (0,5 puntos)
- b) Ordene las siguientes especies de menor a mayor número de oxidación del nitrógeno. Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
- i) NaNO_2 ii) N_2O iii) Na_3N iv) NO v) N_2

RESPUESTA

- a) i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$

La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(II) a Cu(I), el cobre disminuye su número de oxidación, gana un electrón, por lo tanto, se reduce. El Cu^{2+} se comporta como el agente **oxidante**. (0,25 puntos)

- ii) $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$

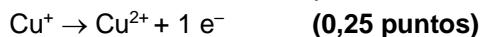
La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(0) a Cu(I), el cobre aumenta su número de oxidación, pierde un electrón, por lo tanto, se oxida. El Cu se comporta como el agente **reductor**. (0,25 puntos)

- iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$

La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(I) a Cu(II), el cobre aumenta su número de oxidación, pierde un electrón, por lo tanto, se oxida. El Cu^+ se comporta como el agente **reductor**. (0,25 puntos)

- b) En estas especies el número de oxidación del oxígeno es -2, el del hidrógeno +1 y el del sodio +1, por lo tanto, el número de oxidación del nitrógeno es:

- i) $\text{NaNO}_2 \Rightarrow \text{N(III)}$ (0,1 puntos)
- ii) $\text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N(I)}$ (0,1 puntos)
- iii) $\text{Na}_3\text{N} \Rightarrow \text{N(-III)}$ (0,1 puntos)
- iv) $\text{NO} \Rightarrow \text{N(II)}$ (0,1 puntos)
- v) $\text{N}_2 \Rightarrow \text{N(0)}$ (0,1 puntos)

Así, en orden creciente de número de oxidación del nitrógeno:



Nota: Si la notación se hace en números arábigos en lugar de romanos se considerará correcto.

3. **(2 puntos)**

Se ha determinado que para la reacción $\text{A (g)} + 2 \text{B (g)} + \text{C (g)} \rightarrow 2 \text{D (g)} + \text{E (g)}$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$. Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

- a) Indique el orden parcial de los reactivos y el orden global de la reacción. (0,5 puntos)
- b) ¿Cómo variará la velocidad de reacción si se duplica la concentración de A manteniendo constante la concentración de B? (0,5 puntos)
- c) El reactivo C no aparece en la ecuación de velocidad, ¿se puede afirmar que no se consume durante la reacción? (0,5 puntos)
- d) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante? (0,5 puntos)

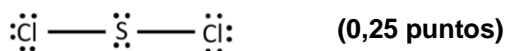
RESPUESTA

- a) Los órdenes parciales de los reactivos son: $A = 2$, $B = 1$ y $C = 0$. **(0,3 puntos)**
El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 3 ($2 + 1 + 0$). **(0,2 puntos)**
- b) Utilizando la expresión de la ecuación de velocidad:
 $v' = k [2 \cdot A]^2 [B] = 4 k [A]^2 [B] = 4 v$
Al duplicar la concentración de A la velocidad de reacción se multiplica por cuatro. **(0,5 puntos)**
- c) No se puede afirmar que C no se consume en la reacción, ya que todos los reactivos se consumen durante el transcurso de la reacción. Que la concentración del reactivo C no influya en la velocidad de reacción no implica que no vaya reaccionando según la estequiometría de la reacción, para dar lugar a los productos, y por lo tanto consumiéndose. **(0,5 puntos)**
- d) La concentración de los reactivos depende del volumen $\Rightarrow c = \text{mol}/V$. Si el volumen (V) aumenta a temperatura constante, k no cambiará, pero la concentración de todos los reactivos será menor, y, por lo tanto, la velocidad de la reacción disminuirá. **(0,5 puntos)**

4. **(2 puntos)** Considere las siguientes moléculas: SCl_2 y BeCl_2 .
- 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) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de BeCl_2 . Razone la respuesta. **(0,5 puntos)**

RESPUESTA

- a) **SCl_2** S: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 \rightarrow 6$ electrones de valencia
Cl: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \rightarrow 7$ electrones de valencia
El átomo de S comparte 2 electrones con los átomos de Cl y le quedan 2 pares de electrones sin compartir. Cada Cl comparte un electrón con el S y le quedan 3 pares sin compartir.



BeCl_2 Be: $[\text{He}] 2s^2 \rightarrow 2$ electrones de valencia

Cl: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \rightarrow 7$ electrones de valencia

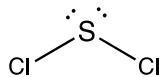
El átomo de Be comparte 2 electrones con los átomos de Cl. Cada Cl comparte un electrón con el Be y le quedan 3 pares sin compartir.



- b) **SCl_2** : 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



BeCl₂: En este caso, 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 **lineal**, y coincidirá con su geometría molecular que será también **lineal**.

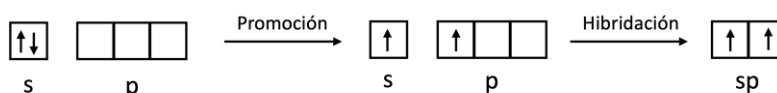
Geometría electrónica: 0,25 puntos



Geometría molecular: 0,25 puntos

c) Be: 1s² 2s²

El Be no podría formar dos enlaces ya que sus electrones de valencia están apareados, por lo tanto, uno de esos dos electrones de valencia promociona a un orbital vacío 2p. Para que los enlaces con los cloros sean iguales se produce una hibridación del orbital 2s y 2p, dando lugar a dos orbitales híbridos sp semicupados que serán los que formarán enlace con los cloros. La hibridación del Be será, por tanto, **sp**. **(0,5 puntos)**



5. (2 puntos)

- Escriba la configuración electrónica de los siguientes iones: H⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Li⁺, S²⁻, y agrupe aquellos que sean isoelectrónicos. (1 punto)
- Explique por qué los puntos de ebullición del HF (293 K) y del HCl (188 K) son tan diferentes. (0,5 puntos)
- Considere los elementos químicos C y Si e indique razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor radio atómico y cuál tendrá una mayor energía de ionización. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) Configuraciones electrónicas:

H: 1s¹ ⇒ H⁻: 1s² **(0,15 puntos)**

Ca: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² ⇒ Ca²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ **(0,15 puntos)**

Mg: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² ⇒ Mg²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ **(0,15 puntos)**

F: 1s² 2s² 2p⁵ ⇒ F⁻: 1s² 2s² 2p⁶ **(0,15 puntos)**

Li: 1s² 2s¹ ⇒ Li⁺: 1s² **(0,15 puntos)**

S: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴ ⇒ S²⁻: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ **(0,15 puntos)**

Los iones isoelectrónicos agrupados:

H⁻ y Li⁺ Ca²⁺ y S²⁻ Mg²⁺ y F⁻ **(0,1 puntos)**

b) Los puntos de ebullición están directamente relacionados con las fuerzas intermoleculares presentes en cada sustancia, cuanto mayores son esas fuerzas intermoleculares mayores son los puntos de ebullición. **(0,15 puntos)**

En el HCl, la diferencia de electronegatividad entre el H y el Cl hace que la sustancia sea polar y las fuerzas intermoleculares que presenta son de Van der Waals (dipolo-dipolo). En el caso del HF, también es una sustancia polar con interacciones de Van der Waals, pero además en este caso se pueden formar enlaces de hidrógeno mucho más fuertes, por lo que las fuerzas intermoleculares en el caso del HF son mayores que en el HCl y por ello su punto de ebullición es mucho más alto. **(0,35 puntos)**

c) **Radio atómico**: El radio atómico aumenta al bajar en un grupo de la tabla periódica y disminuye al avanzar en un periodo. **(0,15 puntos)**

Por lo tanto, el Si tendrá un radio atómico mayor que el del C, ya que ambos elementos están en el mismo grupo, pero el C está en el periodo 3 y el Si en el 4. **(0,1 puntos)**

Energía de ionización: La energía de ionización aumenta cuanto más arriba y a la derecha está el elemento en la tabla periódica. **(0,15 puntos)**

Por lo tanto, el C será el elemento con mayor energía de ionización. **(0,1 puntos)**

6. **(2 puntos)** La concentración de HCl en el estómago (jugo gástrico) es, aproximadamente, 0,08 M, y cuando existe la sensación de “acidez estomacal” el contenido de HCl en el estómago llega a valores del 0,1 M.

a) ¿Cuál es el pH del jugo gástrico en ambas situaciones? **(0,3 puntos)**

b) Si tenemos sensación de “acidez estomacal” y disponemos de un antiácido que tiene una fórmula abreviada como $M(OH)_4$, ¿Cuántos gramos del antiácido necesitaríamos ingerir para rebajar la concentración de HCl en el estómago hasta el valor adecuado de 0,08 M? Considere un volumen del estómago de 800 mL. **(0,8 puntos)**

Dato: Masa molar ($M(OH)_4$) = 144 g/mol

c) Si en lugar de tener HCl en el jugo gástrico tuviéramos ácido acético en una concentración 0,08 M (CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ¿cuál sería el pH en nuestro estómago? **(0,9 puntos)**

RESPUESTA

a) Cálculo de los pH: **(0,3 puntos)**



$$\text{Sin sensación de "acidez":} \quad pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (0,08) = 1,1$$

$$\text{Con sensación de "acidez":} \quad pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (0,1) = 1$$

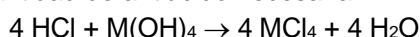
b) Cálculo de la cantidad de moles de HCl en cada caso: **(0,2 puntos)**

$$0,08 \text{ M} = n / 0,8 \text{ L} \Rightarrow n = 0,064 \text{ mol HCl sin sensación de "acidez"}$$

$$0,1 \text{ M} = n / 0,8 \text{ L} \Rightarrow n = 0,08 \text{ mol HCl con sensación de "acidez"}$$

Cantidad de HCl que hay que neutralizar: $0,08 - 0,064 = 0,016$ mol de HCl **(0,1 puntos)**

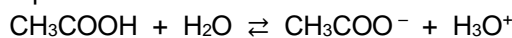
Cantidad de antiácido necesaria:



$$0,016 \text{ mol de HCl} \times \frac{1 \text{ mol de } M(OH)_4}{4 \text{ mol de HCl}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol de } M(OH)_4 \text{ se necesitan } \mathbf{(0,4 \text{ puntos})}$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ mol } M(OH)_4 \times 144 \text{ g/mol} = 0,576 \text{ g de antiácido. } \mathbf{(0,1 \text{ puntos})}$$

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



$$\text{Conc. Inic.} \quad 0,08 \quad - \quad -$$

$$\text{Conc. Eq.} \quad 0,08 - x \quad x \quad x$$

Cálculo de x. **(0,4 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).

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,08-x} \sim \frac{x^2}{0,08} \Rightarrow x = [H_3O^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

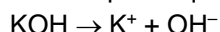
Cálculo del pH. **(0,2 puntos)**

$$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (1,2 \cdot 10^{-3}) = 2,92$$

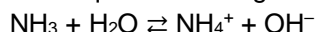
7. **(2 puntos)** Responda a las siguientes cuestiones de forma razonada:
- Se dispone de dos disoluciones acuosas de la misma concentración de KOH y NH₃, ¿cuál de ellas tendrá el pOH más bajo? ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) (0,5 puntos)
 - Escriba la expresión de K_b para la especie HS⁻ indicando el equilibrio químico al que se refiere. (0,5 puntos)
 - A 60 °C el valor del producto iónico del agua (K_w) es 10^{-13} . Calcule el valor del pH del agua a esa temperatura. (0,5 puntos)
 - Si a 10 mL de una disolución acuosa de un ácido débil HA se le añaden 10 mL de una disolución de NaOH de la misma concentración, justifique el carácter ácido, básico o neutro de la disolución resultante. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) El KOH es una base fuerte por lo que estará disociado completamente en agua:



El NH₃ es una base débil que sufre el siguiente equilibrio en disolución:



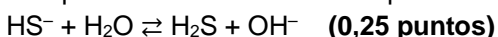
Como son dos disoluciones de la misma concentración inicial, se cumplirá que:

$$[\text{OH}^-]_{\text{KOH}} > [\text{OH}^-]_{\text{NH}_3} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow$ Cuanto mayor sea la $[\text{OH}^-]$ menor será el pOH, por lo tanto, el KOH será la base que tenga un menor pOH. (0,25 puntos)

Nota: Puede justificarse también a partir del pH y después relacionarlo con el pOH a través de $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

- b) El equilibrio cuando HS⁻ se comporta como base es:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- c) El K_w se refiere al equilibrio: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

En el agua se cumple que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ a cualquier temperatura. (0,1 puntos)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-13} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{(0,2 puntos)}$$

Así:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (3,16 \cdot 10^{-7}) = 6,5 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

- d) $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ (0,15 puntos)

La sal resultante en disolución: $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$

El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión A⁻ es la base conjugada de HA (ácido débil) y se hidroliza ($\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico. (0,35 puntos)

8. **(2 puntos)** El clorato de potasio sólido descompone para dar cloruro de potasio sólido y oxígeno gas. La entalpía del proceso es de -22,2 kJ por mol de clorato descompuesto.

- Escriba y ajuste la ecuación de descomposición del clorato de potasio y calcule la entalpía molar de formación de este reactivo. (0,8 puntos)
- Calcule el calor que se desprenderá al obtener 13,5 L de oxígeno, medidos a 25 °C y 1,5 atmósferas, y los gramos que serán necesarios de clorato de potasio. (0,8 puntos)
- ¿Se puede afirmar que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura? Justifique la respuesta. (0,4 puntos)

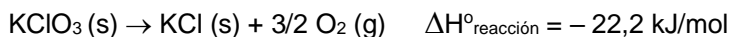
Datos: Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): Cloruro de potasio (s) = -436,7.

RESPUESTA



Cálculo de la entalpía de formación del clorato de potasio:



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

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 3/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{KCl}) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -22,2 \text{ kJ/mol} = 0 + (-436,7) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3)$$

$$\text{Despejando: } \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3) = -414,5 \text{ kJ/mol} \quad (0,5 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de los moles de O_2 :

$$PV = nRT \Rightarrow 1,5 \cdot 13,5 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow n = 0,83 \text{ mol} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

Cálculo de los moles de KClO_3 :

$$0,83 \text{ mol de O}_2 \times \frac{1 \text{ mol de KClO}_3}{3/2 \text{ mol de O}_2} = 0,55 \text{ mol de KClO}_3 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Calor desprendido:

$$0,55 \text{ mol} \cdot (-22,2) \text{ kJ/mol} = -12,21 \text{ kJ} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Gramos de KClO_3 necesarios:

$$0,55 \text{ mol de KClO}_3 \times 122,5 \text{ g/mol} = 67,4 \text{ g de KClO}_3 \quad (0,15 \text{ puntos})$$

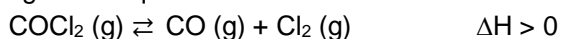
c) Para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

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.

En esta reacción se pasa de 0 moles gaseosos en los reactivos a 3/2 moles en los productos, por lo que aumenta el desorden $\Rightarrow \Delta S > 0$

$\Delta G = (-) - T(+)$ \Rightarrow En este caso siempre $\Delta G < 0$, por lo que sí se puede afirmar que la reacción será espontánea a cualquier temperatura. (0,4 puntos)

9. (2 puntos) El fosgeno (COCl_2) es un intermedio importante en algunos procesos de la industria química de los plásticos y los pesticidas entre otros, aunque también es un gas venenoso. El fosgeno descompone según el siguiente equilibrio:



Si en un recipiente de 50 L se introducen 150 g de fosgeno a 1000K, y en el equilibrio se detecta que se han formado 100 g de Cl_2 , determine:

a) Los gramos de fosgeno que quedarán sin descomponer y las presiones parciales de CO y Cl_2 una vez establecido el equilibrio. (1 punto)

b) Si queremos reducir la descomposición del fosgeno, ¿qué deberíamos hacer con la temperatura y la presión de trabajo? (1 punto)

Masas atómicas: C = 12; Cl = 35,5; O = 16.

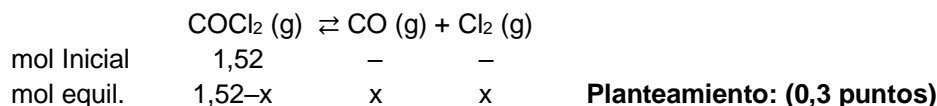
RESPUESTA

a) Cálculo de los moles de fosgeno iniciales y de Cl_2 en el equilibrio: (0,2 puntos)

$$150 \text{ g} / 99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,52 \text{ mol iniciales de COCl}_2$$

$$100 \text{ g} / 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,4 \text{ mol de Cl}_2 \text{ en el equilibrio} = x$$

Planteamiento del equilibrio:



Cantidad de COCl_2 : **(0,25 puntos)**

$1,52 - 1,4 = 0,12$ mol de COCl_2 sin descomponer

$0,12 \text{ mol} \times 99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 11,88 \text{ g}$ de COCl_2 sin descomponer

Presiones parciales de CO y Cl_2 :

(0,25 puntos)

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

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = \frac{1,4 \cdot 0,082 \cdot 1000}{50} = 2,3 \text{ atm}$$

- b)** Para reducir la descomposición del fosgeno tenemos que encontrar las condiciones que desplacen la reacción hacia la izquierda (\leftarrow).

Disminuir la temperatura de la reacción: Según el principio de Le Chatelier, si se disminuye la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que se ceda calor. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación del fosgeno. **(0,5 puntos)**

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 productos por 1 mol de reactivo, así que aumentar la presión desplazará el equilibrio también hacia la izquierda (\leftarrow). **(0,5 puntos)**

10. (2 puntos) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a)** Como los productos de solubilidad a 18°C del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 1,64 \cdot 10^{-14}$) y del PbCrO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,7 \cdot 10^{-14}$) son casi iguales, sus solubilidades molares en agua también lo serán. *(1 punto)*
- b)** La solubilidad en agua del MgF_2 ($K_{\text{ps}} = 6,4 \cdot 10^{-9}$) aumenta al añadir a la disolución la sal soluble NaF. *(0,5 puntos)*
- c)** Si se preparan 150 mL de una disolución saturada de CuBr ($K_{\text{ps}} = 4,15 \cdot 10^{-8}$), y después se evaporan 50 mL de agua manteniendo constante la temperatura, la concentración de los iones en la disolución no variará. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a)** Cálculo de las solubilidades molares:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1,64 \cdot 10^{-14}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot s = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-14}$$

$$s = 1,3 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

La afirmación es falsa, las solubilidades de las dos sales difieren en dos órdenes de magnitud, no son casi iguales. **(0,1 puntos)**

- b)** Falsa. El equilibrio de solubilidad del MgF_2 es: $\text{MgF}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{F}^- (\text{ac})$, al añadir NaF, estamos añadiendo iones fluoruro (F^-), por lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier,

el equilibrio se desplazará en el sentido en el que se consuman dichos iones, es decir, hacia la izquierda (\leftarrow), lo que hace que la solubilidad del MgF_2 disminuya. **(0,5 puntos)**

(Nota: La explicación puede hacerse también mencionando el efecto del ion común, pero se tiene que incorporar una pequeña justificación para obtener la máxima puntuación (Le Chatelier o K_{ps}), no puede decirse solamente que la solubilidad disminuye debido al efecto del ion común)

- c) Verdadera. Al permanecer constante la temperatura, el producto de solubilidad (K_{ps}) no variará, y por lo tanto tampoco lo harán las concentraciones de los iones. ($K_{ps} = [\text{Cu}^+] [\text{Br}^-]$) **(0,5 puntos)**