## OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para los elementos H, He, O, F y Ca:

a) ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente y presión atmosférica? ¿Forman moléculas homonuclerares?

b) Escribe cuatro posibles compuestos entre ellos indicando el tipo de enlace que presentan y si alguno de ellos será polar.

CUESTIÓN 2.- Justifica para los siguientes equilibrios:

$N_2$ (g) + 3 $H_2$ (g) ⇆ 2 $NH_3$ (g). $\Delta H < 0$.

$NH_4Cl$ (s) ⇆ HCl (g) + $NH_3$ (g). $\Delta H > 0$.

a) Que constante es mayor $K_c$ o $K_p$.

b) Qué equilibrio se desplazará hacia la formación de reactivos al aumentar el volumen.

c) Cómo se verán afectados con un aumento de la temperatura a volumen constante.

CUESTIÓN 3.- A partir de los datos de los siguientes potenciales de reducción Eº ($Cu^{2+}$/Cu) = 0,34 V; Eº ($NO_3^-$/NO) = 0,96 V; Eº ($SO_4^{2-}$/$SO_2$) = 0,17 V:

a) Justifica cuál de los siguientes ácidos: $HNO_3$ o $H_2SO_4$ será capaz de oxidar una barra de cobre metálico a $Cu^{2+}$ a temperatura ambiente.

b) Ajusta la ecuación iónica global anterior que sea espontánea, señalando el agente oxidante y el reductor.

PROBLEMA 1.- Se adicionan 7,4 gramos de $Ca(OH)_2$ sobre 500 mL de una disolución acuosa de HClO 0,2 M, sin producir aumento de volumen.

a) Calcula la concentración de todas las sustancias al producirse la reacción. Escribe la ecuación ajustada.

b) Calcula el pH de la disolución inicial de hipocloroso 0,2 M.

DATOS: $A_r$ (Ca) = 40 u; $A_r$ (Cl) = 35,5 u; $A_r$ (O) = 16 u; $A_r$ (H) = 1 u; $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$.

**Resultado: a) [HClO] = [$Ca(OH)_2$] = 0,1 M; b) pH = 4,11.**

PROBLEMA 2.- El disulfuro de carbono líquido reacciona con $O_2$ desprendiendo dióxido de carbono y dióxido de azufre, ambos gaseosos.

a) Escribe la ecuación de dicha reacción y calcula su entalpía estándar.

b) Calcula la cantidad de energía involucrada cuando 20 g de disulfuro de carbono reaccionan con 24 L de $O_2$, medidos a 25 ºC y 740 mm Hg.

c) Calcula los moles de $H_2O$ (l) que podrán vaporizar con la energía del apartado b).

DATOS: $\Delta H^o_{formación}$ (kJ · $mol^{-1}$): $CS_2$ (l) = 86,3; $CO_2$ (g) = – 393,5; $SO_2$ (g) = – 296,1; $H_2O$ (l) = – 285,8; $H_2O$ (g) = – 241,9; R = 0,082 atm · L · $mol^{-1}$ · $K^{-1}$; $A_r$ (S) = 32 u; $A_r$ (C) = 12 u.

**Resultado: a) $\Delta H^o_r$ = – 1.072 kJ · $mol^{-1}$; b) – 278,72 kJ; c) 6,35 moles.**

## OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Sabiendo que $Fe(OH)_3$ es un compuesto poco soluble:

a) Escribe su correspondiente equilibrio de disolución y la expresión del producto de solubilidad.

b) Justifica si la disolución del mismo se favorecerá tras la adición de alguna de las siguientes sustancias: $FeCl_3$, HCl.

DATOS: $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-36}$.

CUESTIÓN 2.- Responde de forma razonada a las siguientes preguntas:

a) ¿Cuál de los siguientes procesos conduce a un aumento de la entropía: la condensación del vapor de agua o la combustión del etanol en fase gaseosa? Escribe las ecuaciones correspondientes.

b) ¿Cuál de las siguientes especies tiene la entalpía de formación estándar igual a 0: $O_2$ (g), Fe (l)?

CUESTIÓN 3.- Dados los elementos de números atómicos 19, 22 y 34:

a) Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental, identifica cada elemento así como el período Y grupo al que pertenece.

b) Explica si el elemento de Z = 16 pertenece al mismo período y/o grupo de alguno de los elementos anteriores.

c) ¿Qué elemento de los 4 posee el mayor radio atómico? ¿Cuál es el elemento más electronegativo?

PROBLEMA 1.- La formación del metanol sigue la reacción: $CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \leftrightarrows CH_3OH\ (g)$. Si se introducen 3,9 moles de $H_2$ y 2,15 moles de CO en un recipiente de 4 L y se calientan a 210 ºC, se encuentra que en condiciones de equilibrio se tienen los mismos moles de metanol que de hidrógeno. Calcula:

a) Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio.

b) Las constantes $K_c$ y $K_p$ a 210 ºC.

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

**Resultado: a) P (CO) = 8,42 atm; P ($H_2$) = P ($CH_3OH$) = 12,87 atm; b) $K_p = 9{,}23 \cdot 10^{-3}$; $K_c$= 13,88.**

PROBLEMA.- El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitrato de cinc (II), nitrato de amonio y agua.

a) Escribe la ecuación y ajústala por el método del ión-electrón. Señala el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula el volumen de ácido nítrico de riqueza 33 % y densidad $1{,}20\ g \cdot mL^{-1}$ para obtener 100 mL de disolución de nitrato de cinc (II) 1,5 M.

DATOS: $A_r$ (N) = 14 u; $A_r$ (H) = 1 u; $A_r$ (O) = 16 u.

**Resultado: V ($HNO_3$) = 59,5 mL.**

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- A partir de los datos de los siguientes potenciales de reducción Eº ($Cu^{2+}/Cu$) = 0,34 V; Eº ($NO_3^-/NO$) = 0,96 V; Eº ($SO_4^{2-}/SO_2$) = 0,17 V:

a) Justifica cuál de los siguientes ácidos: $HNO_3$ o $H_2SO_4$ será capaz de oxidar una barra de cobre metálico a $Cu^{2+}$ a temperatura ambiente.

b) Ajusta la ecuación iónica global anterior que sea espontánea, señalando el agente oxidante y el reductor.

Solución:

a) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G < 0$ y como $\Delta G = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o = - n \cdot F \cdot \Delta E^o$, la espontaneidad se produce en estos supuestos cuando $E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} > 0$, es decir, cuando $\Delta E^o > 0$.

Las reacciones que se proponen son:

$Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$; $\quad Cu + SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_2$.

Determinando para cada reacción la diferencia entre los correspondientes potenciales estándar de reducción, se sabrá cuál de los ácidos provocará la oxidación del cobre metálico:

($HNO_3$): $E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = 0,96 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,62 \text{ V}$; hay oxidación del Cu a $Cu^{2+}$.

($H_2SO_4$): $E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = 0,17 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = - 0,17 \text{ V}$, luego, no se produce la oxidación.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $Cu - 2 e^- \rightarrow Cu^{2+}$;

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$.

Multiplicando la primera por 3 y la segunda por 4 para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\begin{array}{l} 3\,Cu - 6\,e^- \rightarrow 3\,Cu^{2+}; \\ 2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,NO + 4\,H_2O. \\ \hline 3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O. \end{array}$$

Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, y agente reductor es el que provoca la reducción de otro oxidándose él. Luego, el Cu es el agente reductor por reducir al $NO_3^-$, y el $NO_3^-$ es el gente oxidante por oxidar al Cu.

PROBLEMA 1.- Se adicionan 7,4 gramos de $Ca(OH)_2$ sobre 500 mL de una disolución acuosa de HClO 0,2 M, sin producir aumento de volumen.

a) Calcula la concentración de todas las sustancias al producirse la reacción. Escribe la ecuación ajustada.

b) Calcula el pH de la disolución inicial de hipocloroso 0,2 M.

DATOS: $A_r$ (Ca) = 40 u; $A_r$ (Cl) = 35,5 u; $A_r$ (O) = 16 u; $A_r$ (H) = 1 u; $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) La reacción es: $2\,HClO + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO)_2 + H_2O$.

Los moles de hidróxido empleados son: $n = \dfrac{gramos}{gramos \cdot mol^{-1}} = \dfrac{7,4\ g}{74\ g \cdot mol^{-1}} = 0,1$ mol.

Los moles de HClO son: $n' = M \cdot V = 0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,1$ mol.

Como por cada mol de hidróxido reaccionan 2 moles de ácido, se consumirá todo el ácido y queda en disolución 0,05 moles de hidróxido y 0,05 moles formados de hipoclorito de calcio, siendo la concentración de ambas especies: $M = \dfrac{moles}{Volumen} = \dfrac{0,05\ moles}{0,5\ L} = 0,1$ M.

b) suponiendo que se ionizan x moles de ácido, la concentración de las distintas especies en el inicio y equilibrio es:

| | $HCl + H_2O$ | $\leftrightarrows$ | $H_3O^+$ | $ClO^-$, |
|---|---|---|---|---|
| Concentración al inicio: | 0,2 | | 0 | 0 |
| Concentración en el equilibrio: | 0,2 – x | | x | x |

Sustituyendo estos valores en la $K_a$ del ácido, despreciando x en el denominador y operando, sale

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[ClO^-]}{[HClO]} \Rightarrow 3\cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,2 - x} \Rightarrow x = \sqrt{0,2\cdot 3\cdot 10^{-8}} = 7,75 \cdot 10^{-5}.$$

Luego, $[H_3O^+] = 7{,}75 \cdot 10^{-5}$ M, siendo el pH de la disolución:
pH = – log $[H_3O^+]$ = – log $7{,}75 \cdot 10^{-5}$ = 5 – log 7,75 = 5 – 0,89 = 4,11.

**Resultado: a) [HClO] = [$Ca(OH)_2$] = 0,1 M; b) pH = 4,11.**

PROBLEMA 2.- El disulfuro de carbono líquido reacciona con $O_2$ desprendiendo dióxido de carbono y dióxido de azufre, ambos gaseosos.

b) Calcula la cantidad de energía involucrada cuando 20 g de disulfuro de carbono reaccionan con 24 L de $O_2$, medidos a 25 ºC y 740 mm Hg.

c) Calcula los moles de $H_2O$ (l) que podrán vaporizar con la energía del apartado b).

DATOS: $\Delta H^o_{formación}$ (kJ · $mol^{-1}$): $CS_2$ (l) = 86,3; $CO_2$ (g) = – 393,5; $SO_2$ (g) = – 296,1; $H_2O$ (l) = – 285,8; $H_2O$ (g) = – 241,9; R = 0,082 atm · L · $mol^{-1}$ · $K^{-1}$; $A_r$ (S) = 32 u; $A_r$ (C) = 12 u.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción es:

$S_2C$ (l) + 3 $O_2$ (g) → $CO_2$ (g) + 2 $SO_2$ (g) $\Delta H^o_r$?

$\Delta H^o_r = \sum\Delta H^o_{productos} - \sum\Delta H^o_{reactivos}$ = 2 · ΔH [$SO_2$(g)] + ΔH [$CO_2$(g)] – ΔH [$S_2C$(l)] = 2 · (– 296,1) – 393,5 – 86,3 = – 1.072 kJ · $mol^{-1}$.

b) Los moles de sustancias que intervienen en la reacción son:

Moles $SC_2$: $n = \dfrac{gramos}{masa\ molar} = \dfrac{20\ g}{76\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}26$ moles.

Moles $O_2$: $n' = \dfrac{P \cdot V}{R \cdot T} = \dfrac{740\ mm\ Hg \cdot \dfrac{1\ atm}{760\ mm\ Hg} \cdot 24\ L}{0{,}092\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298\ K} = 0{,}956$

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de disulfuro de carbono reacciona con 3 moles de oxígeno, lo que pone de manifiesto que de oxígeno se consumirán 3 · 0,26 = 0,78 moles, y como se dispuso de 0,956, ello pone de manifiesto que hay exceso de oxígeno.

La energía puesta en juego es – 1.072 kJ · $mol^{-1}$ · 0,26 moles = – 278,72 kJ.

c) La evaporación del agua líquida responde a la expresión; $H_2O$ (l) → $H_2O$ (g), siendo la expresión que determina el valor de la entalpía: $\Delta H^o_r = \sum\Delta H^o_{productos} - \sum\Delta H^o_{reactivos}$ ⇒ $\Delta H^o_r$ = – 241,9 – (– 285,8) = 43,9 kJ · $mol^{-1}$.

Con los 278,72 kJ · $mol^{-1}$ desprendidos en la reacción se evaporan los moles de agua líquida:

n moles = $\dfrac{278{,}72\ kJ}{43{,}9 kJ \cdot mol^{-1}}$ = 6,35 mole.

**Resultado: a) $\Delta H^o_r$ = – 1.072 kJ · $mol^{-1}$; b) – 278,72 kJ; c) 6,35 moles.**

## OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Sabiendo que $Fe(OH)_3$ es un compuesto poco soluble:

a) Escribe su correspondiente equilibrio de disolución y la expresión del producto de solubilidad.

b) Justifica si la disolución del mismo se favorecerá tras la adición de alguna de las siguientes sustancias: $FeCl_3$, HCl.

DATOS: $K_{ps} = 1{,}1 \cdot 10^{-36}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $Fe(OH)_3$ ⇆ $Fe^{3+}$ + 3 $OH^-$, en el que la solubilidad del ión $Fe^{3+}$ es S, y la de los iones hidróxidos es 3 · S. La ecuación correspondiente a dicho equilibrio es: $K_{ps} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = S \cdot (3 \cdot S)^3$ ⇒ $9 \cdot S^4 = 10^{-36}$.

b) La adición de $FeCl_3$ aumenta la concentración de $Fe^{3+}$ y ello desplaza el equilibrio hacia la izquierda, por lo que disminuye la solubilidad.

La adición de HCl añade protones, $H^+$, lo que provoca su reacción con los iones hidróxidos, $OH^-$, y ello disminuye su concentración y desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la solubilidad.

PROBLEMA 1.- La formación del metanol sigue la reacción: CO (g) + 2 $H_2$ (g) ⇆ $CH_3OH$ (g). Si se introducen 3,9 moles de $H_2$ y 2,15 moles de CO en un recipiente de 4 L y se calientan a 210 ºC, se encuentra que en condiciones de equilibrio se tienen los mismos moles de metanol que de hidrógeno. Calcula:

a) Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio.

b) Las constantes $K_c$ y $K_p$ a 210 ºC.

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

Solución:

a) Suponiendo que x es el número de moles de CO que reaccionan, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

| | CO (g) | + 2 $H_2$ (g) | ⇆ $CH_3OH$ (g). |
|---|---|---|---|
| Moles iniciales: | 2,15 | 3,9 | 0 |
| Moles en el equilibrio: | 2,15 - x | 3,9 - 2x | x |

Como en el equilibrio los moles de $H_2$ y $CH_3OH$ son los mismos: 3,9 -2x = x ⇒ 3,9 = 3x ⇒ x = $\frac{3,9}{3}$ = 1,3 moles. Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

CO (g) = 2,15 - 1,3 = 0,85 moles; $H_2$ (g) = $CH_3OH$ (g) = 1,3 moles.

Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

P (CO) = $\frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,85 \cdot 0,082 \cdot 483}{4} = 8,42$ atm; P ($H_2$) = $\frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,3 \cdot 0,082 \cdot 483}{4} = 12,87$ atm;

b) Llevando los valores de las presiones parciales a la constante de equilibrio $K_p$ y operando:

$K_p = \frac{P_p(CH_3OH)}{P_p(CO) \cdot P_p^2(H_2)} = \frac{12,87}{8,42 \cdot 12,87^2} = 9,23 \cdot 10^{-3}$.

La relación entre las constantes de equilibrio $K_p$ y $K_c$ es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia de moles entre productos y reactivos, siendo su valor: Δn = 1 – 3 = – 2, por lo que, despejando $K_c$, sustituyendo valores y operando sale: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 473)^2 = 13,88$.

**Resultado: a) P (CO) = 8,42 atm; P ($H_2$) = P ($CH_3OH$) = 12,87 atm; b) $K_p = 9,23 \cdot 10^{-3}$; $K_c$= 13,88.**

PROBLEMA.- El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitrato de cinc (II), nitrato de amonio y agua.

a) Escribe la ecuación y ajústala por el método del ión-electrón. Señala el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula el volumen de ácido nítrico de riqueza 33 % y densidad 1,20 g · $mL^{-1}$ para obtener 100 mL de disolución de nitrato de cinc (II) 1,5 M.

DATOS: $A_r$ (N) = 14 u; $A_r$ (H) = 1 u; $A_r$ (O) = 16 u.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $Zn - 2\,e^- \rightarrow Zn^{2+}$;

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 10\,H^+ + 8\,e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\,H_2O$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 4 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$4\,Zn - 8\,e^- \rightarrow 4\,Zn^{2+}$;

$NO_3^- + 10\,H^+ + 8\,e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\,H_2O$.

$4\,Zn + NO_3^- + 10\,H^+ \rightarrow 4\,Zn^{2+} + NH_4^+ + 3\,H_2O$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, teniendo presente que los 10 $H^+$ corresponden al ácido nítrico, se obtiene la reacción ajustada:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

b) Los moles de nitrato de cinc contenido en los 100 mL de disolución son:
n $(Zn(NO_3)_2$ = M · V = 1,5 moles · $L^{-1}$ · 0,1 L = 0,15 moles.
La concentración de 1 L de disolución de ácido nítrico es:

$$1{,}2\,\frac{g\ \cancel{disolución}}{m\cancel{L\ disolución}}\cdot\frac{1000\ m\cancel{L\ disolución}}{L\ disolución}\cdot\frac{33\ g\ \cancel{HNO_3}}{100\ g\ \cancel{disolución}}\cdot\frac{1\ mol\ HNO_3}{63\ g\ \cancel{NH_3}}=6{,}3\ \text{M}$$

La estequiometría de la reacción indica que 10 moles de ácido producen 4 moles de nitrato, luego, para obtener los 0,15 moles de nitrato se necesitarán $\frac{0{,}15\cdot 10}{4}=0{,}375$ moles de ácido, que se encuentran disueltos en el volumen: V = $\frac{moles}{M}=\frac{0{,}375\ moles}{6{,}3\ mol\cdot L^{-1}}=0{,}0595$ L = 59,5 mL.

**Resultado: V ($HNO_3$) = 59,5 mL.**