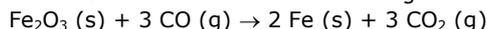




Universidad de Castilla la Mancha – LOGSE – Junio 2.005

Opción A

1.- En el proceso de obtención del hierro en un alto horno ocurre la reacción siguiente:



a) Calcula la entalpía estándar de esta reacción.

b) Calcula la variación de energía libre de la reacción a 2000°C, sabiendo que ΔS° de la reacción es $14,63 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (ΔS° y ΔH° permanecen invariable con la temperatura).

c) Indica razonadamente si dicha reacción será espontánea a cualquier temperatura.

DATOS: $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CO} (\text{g})] = -110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2 (\text{g})] = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

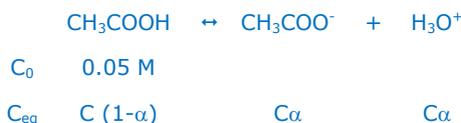


$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_F (\text{productos}) - \sum \Delta H^\circ_F (\text{reactivos}) = [3 \cdot (-393,51)] - [3 \cdot (-110,52) + (-824,2)] \rightarrow \Delta H^\circ_R = -24,77 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (-24,77) - 2273 (14,63 \cdot 10^{-3}) \rightarrow \Delta G^\circ = -58,02 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, y ser el $\Delta H^\circ < 0$ y el $\Delta S^\circ > 0$, el resultado de la diferencia siempre va a ser negativa, lo cual es la condición para que una reacción sea espontánea ($\Delta G^\circ < 0$)

2.- En una disolución 0,05 M de ácido acético, éste se encuentra ionizado en un 1,9 %. Calcula: las concentraciones de todas las especies en disolución. El pH. La constante de acidez del ácido acético.



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 0,049 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log[9,5 \cdot 10^{-4}] \rightarrow \text{pH} = 3,02$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{(9,5 \cdot 10^{-4})^2}{0,049} \rightarrow K_a = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

3.- Los siguientes enunciados son falsos; indica la razón y rescríbelos correctamente:

DATOS: Z (O) = 8; Z (Na) = 11; Z (Mg) = 12; Z (Al) = 13; Z (S) = 16; Z (Se) = 34.

a) Para los siguientes cationes, el orden de tamaño del radio iónico es: $\text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$

b) El azufre, el oxígeno y el selenio poseen valencias 2, 4 y 6.



Los cationes son isoelectrónicos, siendo sus radios inversamente proporcionales a sus cargas nucleares. Ya que los electrones de la corteza son más fuertemente atraídos por el núcleo de mayor carga (mayor Z), lo que se traduce en una mayor contracción de su volumen y en consecuencia en una disminución de su radio: $\text{Al}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$

a)



El oxígeno sólo puede adquirir valencia -2, mientras que los elementos azufre y selenio, además de la valencia -2, pueden adquirir las valencias +2, +4 y +6, al tener orbitales d vacíos

b)

4.- Indica la configuración electrónica de la capa de valencia correspondiente al elemento del grupo 15 situado en el 4º período. ¿Qué tipo de enlace poseen los óxidos de este elemento? ¿Por qué?

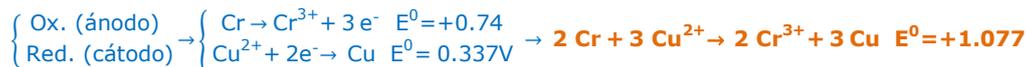


Se formarán enlaces **covalentes**, ya que ambos elementos necesitan electrones para completar su capa de valencia y tener la estructura de gas noble. Existen dos óxidos de arsénico: As_2O_3 y As_2O_5

5.- Deduce a partir de los datos que se indican si, en condiciones estándar, los iones Cr^{3+} oxidan al cobre metálico formando iones Cu^{2+} o si, por el contrario, es el Cu^{2+} quien oxida al cromo metálico para formar Cr^{3+} . Justifica la respuesta. Datos: $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$.

Cuando se mezclan especies con diferentes números de oxidación, siempre ocurre que la especie reducida perteneciente al par con potencial normal de reducción menos positivo o más negativo, reduce (se oxida) a la especie oxidada del par con

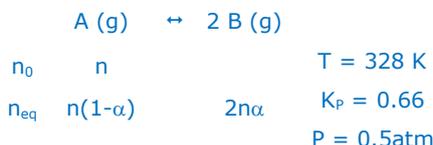
potencial normal de reducción menos negativo o más positivo, en nuestro caso se oxidará el cromo metálico y se reducirá el ión cúprico.



Opción B

1.- Para el equilibrio a 55°C: A (g) ↔ 2 B (g), la constante Kp vale 0,66 atm. Calcula:

- a) El valor de la constante Kc a esa temperatura.
- b) El grado de disociación de A para el equilibrio a 55°C y 0,5 atm de presión.



$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0.66}{(0.082 \cdot 328)^1} \rightarrow \mathbf{K_c = 0.0245}$$

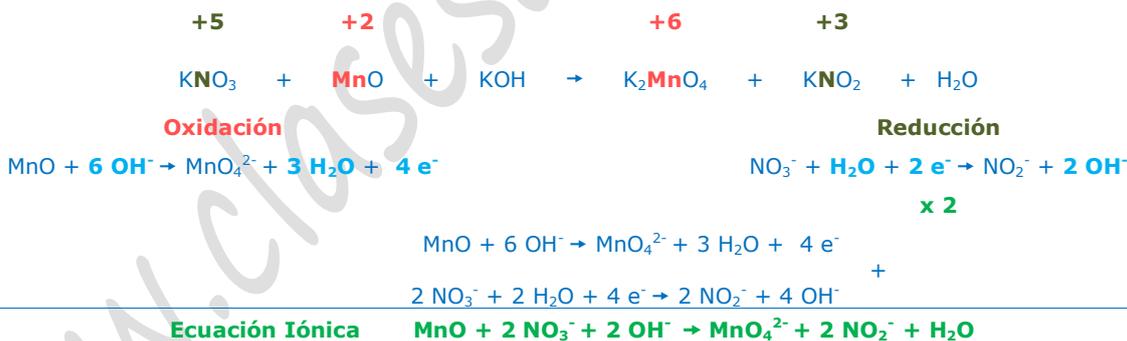
$$n_T = n(1-\alpha) + 2n\alpha \rightarrow \mathbf{n_T = n(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{P_B^2}{P_A} = \frac{P_T^2 \cdot X_B^2}{P_T \cdot X_A} = \frac{P_T \cdot \left(\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = \frac{P_T \cdot \frac{4\alpha^2}{1+\alpha}}{1-\alpha} \rightarrow 0.66 = \frac{0.5 \cdot 4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \rightarrow \mathbf{\alpha = 0.498 = 49.8\%}$$

2.- El nitrato de potasio (trioxonitrato (V) de potasio) reacciona con el monóxido de manganeso, en medio básico de hidróxido de potasio, para dar manganato de potasio (tetraoxomanganato (VI) de dipotasio), nitrito de potasio (dioxonitrato (III) de potasio) y agua.

- a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
- b) Calcula la cantidad de nitrato de potasio necesario para obtener 170 g de nitrito de potasio si la reacción tiene un rendimiento del 75 %.

DATOS: Ar(K) = 39 u; Ar(N) = 14 u; Ar(O) = 16 u.



$$170 \text{ g KNO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol KNO}_2}{85 \text{ g KNO}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol KNO}_3}{2 \text{ mol KNO}_2} \cdot \frac{101 \text{ gr KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} \cdot \frac{100}{75} = \mathbf{269.33 \text{ gr KNO}_3}$$

3.- Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El Ca y el O forman un enlace covalente polar.
- b) El cloruro de rubidio presenta un mayor carácter iónico que el óxido de magnesio.
- c) El cloro y el hidrógeno forman un enlace covalente apolar.
- d) El K y el F forman un enlace iónico.

a) **Falso:** el calcio es un metal alcalinotérreo (s²) y el oxígeno es un no metal (s²p⁴), al unirse el calcio le cede dos electrones al oxígeno: enlace iónico.

b) **Verdadero:** el carácter iónico es mayor cuanto más diferencia de electronegatividad exista entre los átomos: RbCl: mayor diferencia de electronegatividad: mayor carácter iónico.



Junio 2005

- c) **Falso:** el HCl es un enlace covalente polar ya que existe una elevada diferencia de electronegatividad entre el H y el Cl, estando los electrones del enlace mucho más próximos al átomo de cloro (δ^-) que al del hidrógeno (δ^+).
- d) **Verdadero:** el potasio es un metal alcalino (s^1), mientras que el flúor es un halógeno (s^2p^5), por lo que el potasio le cede un electrón al flúor para alcanzar la estructura de gas noble, originándose un enlace iónico.

4.- Escribe las reacciones de hidrólisis del acetato de sodio y del cloruro de amonio, indicando en cada caso si la concentración de protones en disolución es mayor, menor o igual a 10^{-7} M.

Las dos sales en disolución están totalmente disociadas.

Para el acetato de sodio: $\text{CH}_3\text{COONa (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(aq)}$. El ión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, sin embargo, el ión CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil CH_3COOH , sí sufre hidrólisis, estableciéndose el equilibrio:



Hay un aumento de la concentración de iones OH^- . Al ser su valor superior a 10^{-7} M, según $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$, se deduce un valor **menor de 10^{-7} M** para la concentración de protones.

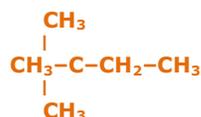
Para el cloruro de amonio: $\text{NH}_4\text{Cl (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$. El ión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl, no sufre hidrólisis, sin embargo, el ión NH_4^+ , ácido conjugado medianamente fuerte de la base débil NH_3 , sí sufre hidrólisis, estableciéndose el equilibrio:



Hay un aumento de la concentración de protones con valor **superior a 10^{-7} M**.

5.- Los hidrocarburos de cadena ramificada producen en los motores de combustión menos detonación que los compuestos de cadena lineal. Por eso, el 2,2-dimetilbutano tiene un octanaje mayor que el n-hexano. Formula estos dos compuestos y señala el tipo de isomería que presentan.

2,2-metilbutano



n-hexano



Ambos compuestos tienen la misma fórmula molecular, C_6H_{14} , por lo que son isómeros, y como se diferencian en la colocación de dos grupos de átomos en la cadena, son **isómeros de cadena**.