

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. 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.

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 redissuelvan 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)

Responda solo 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 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}]^2 [\text{IO}_3^-]^2$. Razone la respuesta. (0,5 puntos)

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

Datos: $K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$. Masas atómicas: Ba = 137,3; C = 12; O = 16.

2B) Se prepara una disolución de concentración $5,9 \cdot 10^{-3}$ 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)

PREGUNTA 3. (2 puntos)

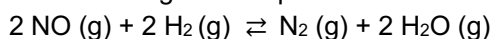
Responda solo a uno de estos dos apartados (3A o 3B):

3A) 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: $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{NH}_3 (\text{g}) = 192,5$; $\text{N}_2 (\text{g}) = 191,5$; $\text{H}_2 (\text{g}) = 130,7$.

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:



En el equilibrio, la presión total fue de $10,9 \text{ atm}$ 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: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

PREGUNTA 4. (2 puntos)

Responda solo 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) $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ (0,5 puntos)

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

c) $\text{I}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{I}^- + \text{Fe}^{3+}$ (0,5 puntos)

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

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

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+} :



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 $10,2 \text{ g}$ 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 $0,25 \text{ M}$ de permanganato de potasio. Determine el porcentaje de hierro en el mineral. (1 punto)

Datos: Masa atómica: $\text{Fe} = 56$.

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 $\text{CaO}(\text{s})$. (1,5 puntos)

c) Determine la entalpía de disociación del $\text{O}_2(\text{g})$ a partir de los siguientes datos: (0,5 puntos)

Datos: Energía de red del $\text{CaO}(\text{s})$: $\Delta H_{\text{red}} = -3411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Entalpía estándar de formación del $\text{CaO}(\text{s})$: $\Delta H_f^\circ = -635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Entalpía de sublimación del $\text{Ca}(\text{s})$: $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1ª energía de ionización del $\text{Ca}(\text{g})$: $\text{EI}_1 = 596 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2ª energía de ionización del $\text{Ca}(\text{g})$: $\text{EI}_2 = 1152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1ª Afinidad electrónica del $\text{O}(\text{g})$: $\text{AE}_1 = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2ª Afinidad electrónica del $\text{O}(\text{g})$: $\text{AE}_2 = 744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

a) ¿Por qué el punto de ebullición del 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) 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)