



QUÍMICA.

OPCIÓN A

1. (2,5 puntos)

El denominado “gas de agua” tiene una composición **en volumen** de 55% de CO(g), 33% de H₂(g) y 12% de CO₂(g). Este gas puede utilizarse como combustible, produciéndose simultáneamente las reacciones:



El CO₂ no es combustible. Calcule el calor liberado en la combustión, a presión constante, de 1 L de gas de agua medido en condiciones normales de presión y temperatura. Suponga comportamiento ideal

Datos.

$\Delta H^\circ_{\text{formación}}[\text{CO(g)}] = -110,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{formación}}[\text{CO}_2\text{(g)}] = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_{\text{formación}}[\text{H}_2\text{O(l)}] = -285,8 \text{ kJ/mol}$. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

- Identificación de las fracciones molares de los gases.

El % en volumen de un gas en una mezcla equivale a la fracción molar del gas en la mezcla. Por tanto, $x[\text{CO(g)}] = 0,55$, $x[\text{H}_2\text{(g)}] = 0,33$ y $x[\text{CO}_2\text{(g)}] = 0,12$ en el gas de agua. **(0,25 puntos)**

$$1 \text{ L gas de agua (c. n.)} \times \frac{1 \text{ mol de gas de agua}}{22,4 \text{ L de gas de agua}} = 0,0446 \text{ moles de gas de agua}$$

(0,25 puntos)

- Cálculo del número de moles de CO(g) e H₂(g) en 1 L de gas de agua en condiciones normales.

$$x[\text{CO(g)}] = 0,55 \quad n[\text{CO(g)}] = x[\text{CO(g)}] n_T \quad n[\text{CO(g)}] = 0,0245 \text{ moles de CO(g)}$$

$$x[\text{H}_2\text{(g)}] = 0,33 \quad n[\text{H}_2\text{(g)}] = x[\text{H}_2\text{(g)}] n_T \quad n[\text{H}_2\text{(g)}] = 0,0147 \text{ moles de H}_2\text{(g)}$$

Si calculan los dos valores (0,25 puntos)

ALTERNATIVA.

Si hacen la conversión de $V[\text{CO(g)}] = 0,55 \text{ L}$; $V[\text{H}_2\text{(g)}] = 0,33 \text{ L}$; $V[\text{CO}_2\text{(g)}] = 0,12 \text{ L}$

(0,25 puntos)

$$0,55 \text{ L de CO(g)(c. n.)} \times \frac{1 \text{ mol de CO(g)}}{22,4 \text{ L}} = 0,0245 \text{ moles de CO(g)}$$

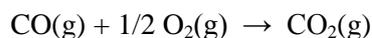
(0,25 puntos)

$$0,33 \text{ L de H}_2\text{(g)(c. n.)} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{(g)}}{22,4 \text{ L}} = 0,0147 \text{ moles de H}_2\text{(g)}$$

(0,25 puntos)



- Cálculo del calor liberado, a presión constante, en la combustión del CO(g).



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum m \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{productos}) - \sum n \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{reactivos}) \quad \text{(0,25 puntos)}$$

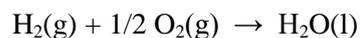
$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{CO}_2\text{(g)}] - \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{CO(g)}] - 1/2 \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{O}_2\text{(g)}] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{O}_2\text{(g)}] = 0 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = -283 \text{ kJ en la combustión de 1 mol de CO(g)}$$

$$0,0245 \text{ moles de CO(g)} \times \frac{-283 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CO(g)}} = -6,93 \text{ kJ} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- Cálculo del calor liberado, a presión constante, en la combustión del H₂(g).



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{H}_2\text{O(l)}] - \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{H}_2\text{(g)}] - 1/2 \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{O}_2\text{(g)}] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{H}_2\text{O(l)}] = -285,5 \text{ kJ}$$

$$0,0147 \text{ moles de H}_2\text{(g)} \times \frac{-285,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de H}_2\text{(g)}} = -4,20 \text{ kJ} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- Cálculo del calor total liberado.

$$(\Delta H^\circ_{\text{R}})_{\text{T}} = -6,93 \text{ kJ} + (-4,20 \text{ kJ}) = -11,13 \text{ kJ} \quad \text{(0,25 puntos)}$$



2. (2,5 puntos)

Calcule la masa, en gramos, de cianuro de hidrógeno gaseoso, HCN(g), que se necesita para preparar 300 mL de una disolución acuosa de ácido cianhídrico, HCN(ac), de pH = 4,5.

Datos: Masas atómicas: C = 12 u; N = 14 u; H = 1 u. $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$

Solución:

- Cálculo de la concentración inicial de HCN(ac) en la disolución acuosa.

Reacción de desprotonación del ácido cianhídrico.

	$\text{HCN(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CN}^{\text{-}}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$	(0,25 puntos)
Inicial	c_i -- --	
Reaccionan	-X X X	(0,25 puntos)
Equilibrio	$c_i - X$ X X	(0,25 puntos)

pH = 4,5	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5}$ (0,25 puntos)	$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 3,16 \times 10^{-5} \text{ M}$ (0,25 puntos)
----------	--	--

$$K_a[\text{HCN(ac)}] = \frac{[\text{CN}^{\text{-}}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCN}]_{\text{eq}}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$6,2 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{c_i - x} \quad \text{Puesto que } K_a \text{ tiene un valor muy bajo, se puede hacer la aproximación } c_i - x \approx c_i \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Si no hacen la aproximación, los 0,25 puntos se suman a los otorgados al cálculo del valor de c_i .

$$c_i = \frac{x^2}{6,2 \times 10^{-10}} \quad \text{(0,25 puntos)} \quad c_i = 1,61 \text{ M} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- Cálculo de la masa de HCN(ac) necesaria para preparar 300 mL de la disolución acuosa.

$$0,3 \text{ L disolución acuosa} \times \frac{1,61 \text{ moles de HCN(ac)}}{1 \text{ L disolución acuosa}} \times \frac{27 \text{ g HCN}}{1 \text{ mo, HCN}} = 13,04 \text{ g de HCN}$$

(0,25 puntos)



3. (1,0 punto)

Un erlenmeyer provisto de un cierre hermético contiene una mezcla en **equilibrio** a 25 °C de NO₂ (gas marrón-amarillento) y de N₂O₄ (gas incoloro). Se observa que al calentar el erlenmeyer a 80 °C el color de la mezcla cambia a marrón intenso, mientras que cuando se enfría a -10 °C, la mezcla se vuelve casi incolora.

- i. Escriba la ecuación química que representa el equilibrio entre los dos óxidos de nitrógeno.
(0,25 puntos)
- ii. Indique y justifique el carácter endotérmico ó exotérmico de la reacción de descomposición del N₂O₄(g) para dar NO₂(g).
(0,75 puntos)

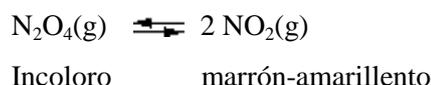
Solución:

- i. La ecuación química que representa el equilibrio de descomposición del N₂O₄(g) es:



También puede escribir la reacción inversa: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

- ii. Para la reacción:



OPCIÓN A. Al aumentar la temperatura se intensifica el color marrón. Luego el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación de NO₂(g) **(0,25 puntos)**. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, en este sentido se absorbe calor **(0,25 puntos)**. La reacción de descomposición del N₂O₄ es endotérmica **(0,25 puntos)**.

OPCIÓN B. Al disminuir la temperatura se debilita el color marrón. Luego el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia la formación de N₂O₄(g) **(0,25 puntos)**. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, en este sentido se desprende calor **(0,25 puntos)**. La reacción de descomposición del N₂O₄ es endotérmica **(0,25 puntos)**.

OPCIÓN C. Pueden utilizar las dos observaciones. La calificación es la misma: identifica el desplazamiento del equilibrio **(0,25 puntos)**; relaciona el desplazamiento del equilibrio con el proceso de absorción/desprendimiento de calor **(0,25 puntos)**. La reacción es endotérmica **(0,25 puntos)**.



4. (2,0 puntos)

A. A partir de la configuración electrónica del catión X^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, indique la configuración electrónica del elemento X, su número atómico y el grupo y período de la tabla periódica a los que pertenece. **(1,0 punto)**

Solución:

Configuración electrónica del elemento X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ **(0,25 puntos)**

Número atómico: $Z = 33$ **(0,25 puntos)**

Es un elemento del grupo 15 **(0,25 puntos)**, período 4 **(0,25 puntos)**

B. Deduzca el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas: i) SO_2 (geometría molecular angular); ii) CCl_4 (geometría molecular tetraédrica).

Solución:

En la molécula SO_2 el oxígeno es más electronegativo que el azufre. Por tanto, los dos enlaces S-O son polares. **(0,25 puntos)**

Dada la geometría angular de la molécula, la resultante vectorial de las dos polaridades **no es nula** y, en consecuencia, la molécula es **polar**. **(0,25 puntos)**.

Si la respuesta es que la molécula es polar porque las moléculas con pares de electrones no compartidos son polares, se contabilizan **sólo 0,25 puntos**, ya que, incluso en estos casos, es necesario que se cumpla la condición de que los enlaces sean polares.

En la molécula CCl_4 el cloro es más electronegativo que el carbono. Por tanto, los cuatro enlaces C-Cl son polares. **(0,25 puntos)**

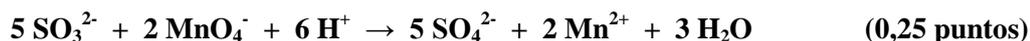
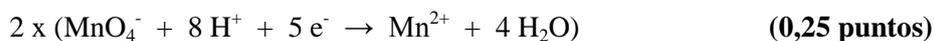
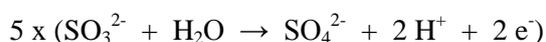
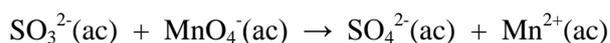
Dada la geometría tetraédrica de la molécula, la resultante vectorial de las cuatro polaridades **es nula** y, en consecuencia, la molécula es **no polar**. **(0,25 puntos)**



5. (2,0 puntos)

A. En medio acuoso ácido, el ión sulfito, $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})$, reacciona con el ión permanganato, $\text{MnO}_4^{-}(\text{ac})$, para formar ión sulfato, $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$, y catión $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$. Ajuste en forma iónica, mediante el método del ión-electrón, la ecuación química que representa la reacción indicada. **(1,0 punto)**

Solución:



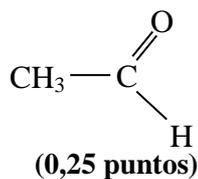
B. Nombre y escriba las fórmulas semidesarrolladas de los compuestos químicos orgánicos que se forman en las oxidaciones sucesivas del etanol hasta la obtención del ácido correspondiente. **(1,0 punto)**

Solución:

Primera oxidación:

Etanal

(0,25 puntos)

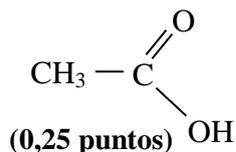


Segunda oxidación:

Ácido etanoico

Ácido acético

(0,25 puntos)



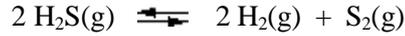


QUÍMICA.

OPCIÓN B

1. (2,5 puntos)

En un recipiente cerrado de 0,5 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 1,0 g de $H_2(g)$ y 1,06 g de $H_2S(g)$. Se eleva la temperatura de la mezcla hasta 1670 K, alcanzándose el equilibrio:



En el equilibrio, la fracción molar de $S_2(g)$ en la mezcla gaseosa es 0,015.

Calcule el valor de K_p para el equilibrio a 1670K.

Datos: Masas atómicas: H = 1 u; S = 32 u. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

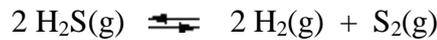
- Cálculo del número de moles iniciales de cada una de las especies presentes.

$$H_2: \quad 1,0 \text{ g } H_2(g) \times \frac{1 \text{ mol de } H_2(g)}{2 \text{ g } H_2(g)} = 0,5 \text{ moles de } H_2(g)$$

$$H_2S(g): \quad 1,06 \text{ g } H_2S(g) \times \frac{1 \text{ mol } H_2S(g)}{34 \text{ g } H_2S(g)} = 0,031 \text{ moles } H_2S(g)$$

Los dos cálculos bien (0,25 puntos)

- Cálculos en el equilibrio.



Inicial	0,031 moles	0,5 moles	0 moles	
Reaccionan	-2x	2x	x	(0,25 puntos)
Equilibrio	0,031 - 2x	0,5 + 2x	x	(0,25 puntos)

x = número de moles de $S_2(g)$ en el equilibrio.

- Cálculo de x.

$$x(S_2) = \frac{n(S_2)}{n_T} \quad n_T = 0,031 - 2x + 0,5 + 2x + x = 0,531 + x$$

$$n(S_2) = x$$

$$0,015 = \frac{x}{0,531+x} \quad \text{(0,25 puntos)} \quad x = 8 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- Cálculo de las concentraciones en el equilibrio.

$$[H_2S]_{eq} = \frac{0,031-2x}{0,5 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$$



$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = \frac{0,5+2x}{0,5 \text{ L}} = 1,032 \text{ M}$$

$$[\text{S}_2]_{\text{eq}} = \frac{x}{0,5 \text{ L}} = 0,016 \text{ M}$$

(0,25 puntos)

- Cálculo de K_c y K_p .

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]_{\text{eq}}^2 [\text{S}_2]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}}^2} \quad \text{(0,25 puntos)} \quad K_c = 18,93$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{(0,25 puntos)} \quad \Delta n = 3 - 2 = 1 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$K_p = 2592,3 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

ALTERNATIVA.

- Cálculo correcto de P_T de la mezcla en equilibrio.

$$N_T = 0,539 \text{ moles} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$P_T = \frac{n_T R T}{V} = \frac{0,539 \times 0,082 \times 1670}{0,5} = 147,62 \text{ atm}$$

(0,25 puntos)

- Cálculo correcto de presiones parciales.

- Cálculo de fracciones molares

$$x(\text{H}_2\text{S}) = 0,028 \quad x(\text{H}_2) = 0,957 \quad x(\text{S}_2) = 0,015$$

(0,25 puntos)

- Cálculo de presiones parciales

$$p_i = x_i P_T \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 4,13 \text{ atm} \quad p(\text{H}_2) = 141,27 \text{ atm} \quad p(\text{S}_2) = 2,21 \text{ atm}$$

- Cálculo de K_p .

$$K_p = \frac{[p(\text{H}_2)]_{\text{eq}}^2 [p(\text{S}_2)]_{\text{eq}}}{[p(\text{H}_2\text{S})]_{\text{eq}}^2} = 2585,8 \quad \text{(0,25 puntos)}$$



2. (2,5 puntos)

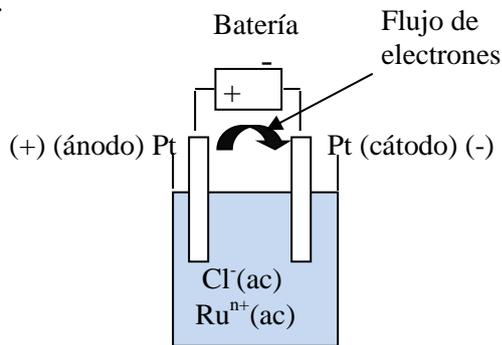
Cuando se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de un cloruro de rutenio, mediante el paso de una corriente de 0,12 A durante 500 segundos, se depositaron 31,0 mg de rutenio metálico en el cátodo.

- Dibuje el esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis con electrodos inertes de platino. Indique el polo negativo, el polo positivo del dispositivo y el flujo de electrones durante la electrolisis. **(1,0 punto)**
- Determine el número de oxidación del rutenio en el cloruro de rutenio de la disolución y escriba la reacción que tiene lugar en el cátodo. **(1,5 puntos)**

Datos: Constante de Faraday $F = 96485 \text{ C/mol}$ de electrones. Masa atómica del Ru = 101,0 u.

Solución:

i.



Dibuja vaso, electrodos, batería y conexiones **(0,50 puntos)**

Flujo de electrones. **(0,25 puntos)**

Ánodo (+) y cátodo (-) **(0,25 puntos)**

- ii. Cálculo de los moles de Ru(s) depositados en el cátodo:

$$0,031 \text{ g de Ru(s)} \times \frac{1 \text{ mol de Ru(s)}}{101,0 \text{ g de Ru(s)}} = 3,07 \times 10^{-4} \text{ moles de Ru(s)} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Cálculo del nº de moles de electrones que pasan por el dispositivo.

$$n(e^-) = 500 \text{ s} \times \frac{0,12 \text{ C}}{1 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96485 \text{ C}} = 6,22 \times 10^{-4} \text{ moles de } e^-$$

(0,25 puntos)

(0,25 puntos)

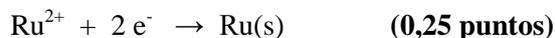
Cálculo del número de oxidación del Ru en el compuesto.

$$6,22 \times 10^{-4} \text{ moles de } e^- \times \frac{1 \text{ mol Ru(s)}}{n \text{ moles de } e^-} = 3,07 \times 10^{-4} \text{ moles de Ru(s) depositados}$$

(0,25 puntos)

$$n = \frac{6,22 \times 10^{-4}}{3,07 \times 10^{-4}} \cong 2 \quad \textbf{(0,25 puntos) Número de oxidación del Ru 2}$$

Reacción en el cátodo.

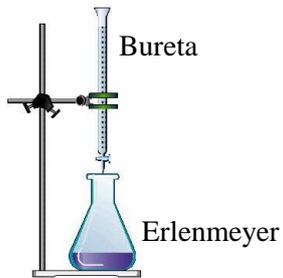




3. (1 punto)

Dibuje un esquema del dispositivo experimental necesario para realizar una valoración ácido-base, indicando el nombre del material de laboratorio utilizado.

Solución:



Dibuja bureta y soporte	(0,25 puntos)
Dibuja erlenmeyer	(0,25 puntos)
Pone el nombre de bureta	(0,25 puntos)
Pone el nombre de erlenmeyer	(0,25 puntos)



4. (2,0 puntos)

A. Indique, de forma razonada, el número y tipo de orbitales en un átomo que presentan el valor del número cuántico principal $n = 3$.

(1,0 punto)

Solución:

	l	m_l	Tipo de orbital		nº de orbitales
n = 3	0	0	3s	(0,25 puntos)	1
	1	-1	3p	(0,25 puntos)	3
		0			
+1					
2	-2	3d	(0,25 puntos)	5	
	-1				
	0				
	+1				
	+2				

TOTAL: 9 orbitales (0,25 puntos)

B. Las energías de red del NaF y del NaBr son -929 y -751 kJ mol^{-1} , respectivamente. Justifique la diferencia entre estos valores de las energías de red, si ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina. Indique, de forma razonada, el compuesto que, previsiblemente, será más soluble en agua.

(1,0 punto)

Solución:

La energía de red, en valor absoluto, de un compuesto iónico es directamente proporcional a la carga de los iones e inversamente proporcional al tamaño de los mismos.

(0,25 puntos)

En este caso, los aniones y cationes de cada compuesto tienen la misma carga. Así pues, este factor no justifica las diferencias en los valores de ΔH_{red} .

(0,25 puntos)

En cuanto al tamaño de los iones, el catión, Na^+ , es el mismo en los dos compuestos, mientras que el tamaño del anión aumenta en la secuencia $\text{F}^- < \text{Br}^-$. En este sentido la ΔH_{red} disminuye en valor absoluto (se hace menos negativa). En valor absoluto $\Delta H_{\text{red}}(\text{NaBr}) < \Delta H_{\text{red}}(\text{NaF})$.

(0,25 puntos)

Cuanto mayor sea la energía de red (más negativa) más cuesta destruir la red iónica, pues hay que debilitar uniones entre iones. Por tanto, más les cuesta a las moléculas de agua arrancar los iones de la red. La solubilidad de estos compuestos seguirá el orden: $\text{NaBr} > \text{NaF}$.

(0,25 puntos)

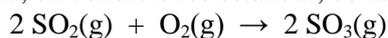


5. (2,0 puntos)

A. A partir de las entalpías de reacción estándar:



Calcule la entalpía, en condiciones estándar, de la reacción:

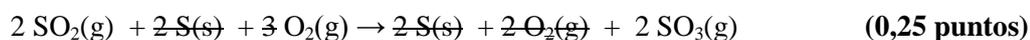


(1,0 punto)

Solución:

Combinación de ecuaciones. **-2 a) + b)** **(0,25 puntos)**

Comprobación:



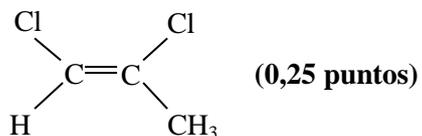
Cálculo de la entalpía de reacción.

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = -2 [\Delta H_{\text{R}}^0]_{\text{a}} + [\Delta H_{\text{R}}^0]_{\text{b}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

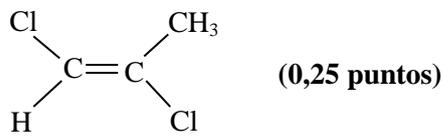
$$\Delta H_{\text{R}}^0 = (-2) \times (-296,83) + (-791,44) = \mathbf{-197,78 \text{ kJ}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

B. Escriba las fórmulas semidesarrolladas y nombre los isómeros geométricos del compuesto 1,2-dicloropropeno. **(1,0 punto)**

Solución:



Cis-1,2-dicloropropeno **(0,25 puntos)**



Trans-1,2-dicloropropeno **(0,25 puntos)**

Si sólo escribe la fórmula semidesarrollada del compuesto (0,25 puntos)