



QUÍMICA.

OPCIÓN A

1. (2,5 puntos)

Las entalpías estándar de combustión del C(grafito) y del CO(g) son -393,5 y -283 kJ/mol, respectivamente. La entalpía estándar de la reacción: $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$ es $\Delta H^\circ = -108$ kJ/mol de COCl_2 .

- Calcule la entalpía estándar de formación del $\text{COCl}_2\text{(g)}$. **(1,75 puntos)**
- Si desea favorecer la formación de $\text{COCl}_2\text{(g)}$, a partir de CO(g) y $\text{Cl}_2\text{(g)}$, utilizaría temperaturas ¿altas o bajas? Justifique la respuesta. **(0,75 puntos)**

Solución:

- Plantea correctamente la ecuación de formación del COCl_2 a partir de los elementos:



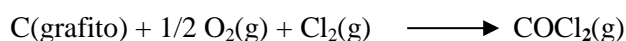
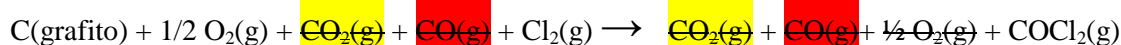
- Identifica los elementos y compuestos que intervienen en la reacción, e iguala la ecuación química. **(0,25 puntos)**
- Identifica el estado de las sustancias en condiciones estándar. **(0,25 puntos)**

Aplicación de la Ley de Hess:

	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	
a) $\text{C(grafito)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	- 393,5	(0,25 puntos)
b) $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	- 283	(0,25 puntos)
c) $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$	- 108	

Combinación: **a) – b) + c)** **(0,50 puntos)**

Comprobación:



Si sólo escriben la combinación a) – b) + c) y la ecuación final (0,50 puntos)

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{a)}} - \Delta H^\circ_{\text{b)}} + \Delta H^\circ_{\text{c)}} = \Delta H^\circ_{\text{combustión}}[\text{C(grafito)}] - \Delta H^\circ_{\text{combustión}}[\text{CO(g)}] + \Delta H^\circ_{\text{c)}})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = (-393,5 + 283 - 108) = - 218,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}[\text{COCl}_2\text{(g)}] = -218,5 \text{ kJ/mol} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

- Para la reacción $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$
 $\Delta H^\circ < 0$; $\Delta S^\circ < 0$; $- T\Delta S^\circ > 0$ **(0,25 puntos)**

Para que se forme $\text{COCl}_2\text{(g)}$ $\Delta G_{\text{R}}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ **(0,25 puntos)**

Luego $- T\Delta S^\circ < \Delta H^\circ$. Esto ocurre a temperaturas bajas **(0,25 puntos)**



ALTERNATIVA.

i. Para la reacción: $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$ $\Delta H^\circ = -108 \text{ kJ/mol de COCl}_2$

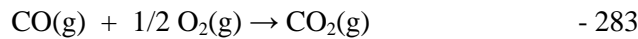
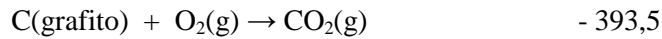
$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{COCl}_2\text{(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{Cl}_2\text{(g)}] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{Cl}_2\text{(g)}] = 0 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Cálculo de $\Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}]$:

Reacciones: ΔH_R° (kJ mol⁻¹)



$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{CO(g)}] = \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ[\text{O}_2\text{(g)}] \quad \Delta H_f^\circ[\text{O}_2\text{(g)}] = 0$$

(0,25 puntos)

$$\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] = \Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{C(grafito)}] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{CO(g)}] = \Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{C(grafito)}] - \Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}]$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] = -\Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{CO(g)}] + \Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{C(grafito)}] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Calculo de $\Delta H_f^\circ[\text{COCl}_2\text{(g)}]$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{COCl}_2\text{(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}]$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{COCl}_2\text{(g)}] = \Delta H_R^\circ + \Delta H_f^\circ[\text{CO(g)}] =$$

$$= \Delta H_R^\circ - \Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{CO(g)}] + \Delta H_{\text{combustión}}^\circ[\text{C(grafito)}]$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{COCl}_2\text{(g)}] = (-108) - (-283) + (-393,5) = -218,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de COCl}_2\text{(g)}$$

(0,25 puntos)

ii. Para la reacción $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$

$$\Delta H^\circ < 0; \quad \Delta S^\circ < 0; \quad -T\Delta S^\circ > 0 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Para que se forme COCl}_2\text{(g)} \quad \Delta G_R^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Luego $-T\Delta S^\circ < \Delta H^\circ$. Esto ocurre a temperaturas bajas **(0,25 puntos)**



2. (2,5 puntos)

A 523 K la constante de equilibrio para la reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ tiene el valor $K_C = 3,8 \times 10^{-2}$. En un recipiente de 2,5 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,50 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$, 0,25 moles de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y 0,25 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$. La mezcla gaseosa se calienta a la temperatura de 523 K.

- Indique el sentido en que debe evolucionar el sistema para alcanzar el equilibrio. **(1,0 punto)**
- Calcule el número de moles de cada gas en la mezcla una vez alcanzado el equilibrio a 523 K. **(1,5 puntos)**

Solución:

i. $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ tiene el valor $K_C = 3,8 \times 10^{-2}$

Cálculo del valor del cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3]_i [\text{Cl}_2]_i}{[\text{PCl}_5]_i} \quad (0,25 \text{ puntos}) \quad Q = \frac{\left(\frac{0,25}{2,5}\right)^2}{\left(\frac{0,5}{2,5}\right)} = 0,05 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$Q > K_C$. El sistema no se encuentra en equilibrio. **(0,25 puntos)**

Para alcanzar el estado de equilibrio, el sistema debe evolucionar hacia la formación de $\text{PCl}_5(\text{g})$, es decir, hacia la izquierda. **(0,25 puntos)**

ii. Cálculo del número de moles en el equilibrio:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	
Inicial (moles)	0,50		0,25		0,25	
		\longleftarrow				Evolución del sistema
Reaccionan	+ x		- x		- x	(0,25 puntos)
Equilibrio	0,5 + x		0,25 - x		0,25 - x	(0,25 puntos)

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{PCl}_5]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{0,25-x}{2,5}\right)^2}{\left(\frac{0,5+x}{2,5}\right)} = 0,038 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$x = 0,0265 \text{ moles} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$n(\text{PCl}_5)_{\text{eq}} = 0,5 + x = 0,5265 \text{ moles} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$n(\text{PCl}_3)_{\text{eq}} = n(\text{Cl}_2)_{\text{eq}} = 0,2235 \text{ moles} \quad (0,25 \text{ puntos})$$



3. (1,0 punto)

En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de $I_2(s)$ y se añaden 5 mL de agua ¿Qué observará? Justifique la observación realizada. **(0,5 puntos)** A continuación se añaden, en el mismo tubo, 5 mL de un disolvente orgánico no polar, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indique y justifique la coloración que presenta cada una de las fases. **(0,5 puntos)**

Solución:

Al añadir agua sobre cristales de $I_2(s)$ se observará una coloración muy débil en la fase acuosa **(0,25 puntos)**. Esto es debido a que el $I_2(s)$ es un sólido no polar y, por tanto, muy poco soluble en un disolvente polar como el agua **(0,25 puntos)**

Después de añadir el disolvente orgánico no polar, la fase orgánica estará fuertemente coloreada de rojo oscuro **(0,25 puntos)**. La otra fase, la acuosa, estará como la fase inicial. El $I_2(s)$ es un sólido no polar soluble en disolventes no polares. **(0,25 puntos)**.



4. (2 puntos)

- A. Escriba las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 17$) e Y ($Z = 35$). Indique el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de su posición en la tabla periódica, indique, de forma razonada, el elemento que presentará el valor más elevado de la primera energía de ionización. **(1,0 punto)**

Solución:

Configuraciones electrónicas, grupo y período:

X ($Z = 17$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Grupo: 17 Período: 3
(0,25 puntos)

Y ($Z = 35$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ Grupo: 17 Período: 4
(0,25 puntos)

Si sólo están bien las dos configuraciones electrónicas (0,25 puntos)

Las posiciones en la tabla periódica de los dos elementos bien (0,25 puntos)

En un mismo grupo de la tabla periódica, el valor de la primera energía de ionización **disminuye** al aumentar el período, es decir, al descender en el grupo. **(0,25 puntos)**

Por tanto, el elemento que presenta un valor más elevado de la primera energía de ionización es el X ($Z = 17$). **(0,25 puntos)**

- B. Indique, justificando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de nitrato de potasio (KNO_3). **(1,0 punto)**

Solución:

En disolución acuosa, el KNO_3 genera los iones $K^+(ac)$ y $NO_3^-(ac)$.



El catión, K^+ , procede de una base fuerte (KOH) y, por tanto, no se hidroliza. **(0,25 puntos)**

El anión, NO_3^- , procede de un ácido fuerte (HNO_3) y no reacciona con el agua. **(0,25 puntos)**

La disolución tendrá carácter neutro. **(0,25 puntos)**

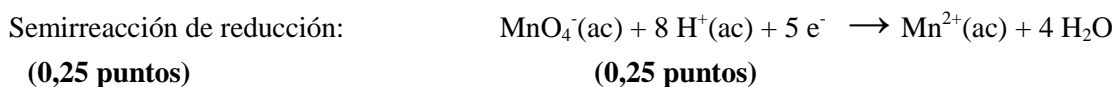


5. (2 puntos)

A. Una disolución acuosa ácida contiene las siguientes concentraciones: $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$.
Escriba las semirreacciones ajustadas de oxidación y de reducción que tienen lugar en la disolución.

Datos: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,358 \text{ V}$ **(1,0 punto)**

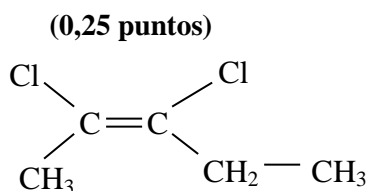
Solución:



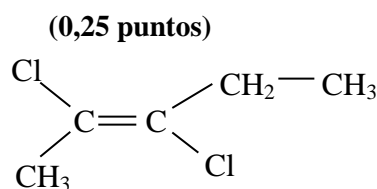
B. Escriba las fórmulas semidesarrolladas y nombre los isómeros geométricos del 2,3-dicloro-2-penteno.

(1,0 punto)

Solución:

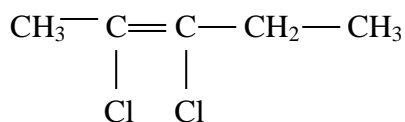


Cis-2,3-dicloro-2-penteno
(0,25 puntos)



Trans-2,3-dicloro-2-penteno
(0,25 puntos)

Si sólo escriben la fórmula semidesarrollada del 2,3-dicloro-2-penteno **(0,25 puntos)**





QUÍMICA

OPCIÓN B

1. (2,5 puntos)

Se prepara una disolución acuosa por mezcla de 500 mL de disolución acuosa de HNO_3 , que contiene un 0,3% en masa de HNO_3 y una densidad de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, con 150 mL de una disolución acuosa de HI 0,01 M y con 150 mL de agua. Calcule el pH de la disolución resultante. Suponga que los volúmenes son aditivos.

Datos: Masas atómicas: N = 14 u; O = 16 u; H = 1 u.

Solución:

Cálculo de la concentración de la disolución acuosa de HNO_3 .

$$\frac{0,3 \text{ g de HNO}_3}{100 \text{ g de disolución}} \times \frac{1,1 \text{ g de disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ de disolución}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ de disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g de HNO}_3} = 0,052 \text{ M}$$

(0,25 puntos)

$$n[\text{HNO}_3(\text{ac})]_i = 0,5 \text{ L} \times \frac{0,052 \text{ moles HNO}_3}{1 \text{ L disolución}} = 0,026 \text{ moles de HNO}_3$$

(0,25 puntos)

El HNO_3 es un ácido fuerte: $n[\text{HNO}_3] = n[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,026 \text{ moles de H}_3\text{O}^+$ **(0,25 puntos)**

$$n[\text{HI}(\text{ac})]_i = 0,15 \text{ L} \times \frac{0,01 \text{ moles de HI}}{1 \text{ L disolución}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles de HI}$$

(0,25 puntos)

El HI es un ácido fuerte: $n[\text{HI}] = n[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles de H}_3\text{O}^+$ **(0,25 puntos)**

Mezcla:

$$n[\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})]_T = 0,026 + 0,0015 = 0,0275 \text{ moles de H}_3\text{O}^+$$

(0,25 puntos)

$$V_T = 0,5 + 0,15 + 0,15 = 0,8 \text{ L} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0275 \text{ moles H}_3\text{O}^+(\text{ac})}{0,8 \text{ L disolución}} = 0,034 \text{ M} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \textbf{(0,25 puntos)} \quad \text{pH} = -\log 0,033$$

$$\text{pH} = 1,5 \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$



2. (2,5 puntos)

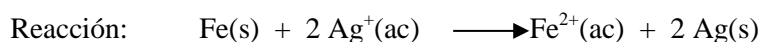
La pila que se basa en la reacción química: $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Ag(s)}$ tiene un potencial estándar $E^\circ(\text{pila}) = + 1,24 \text{ V}$.

- Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción que se producen en la pila y calcule el valor del potencial estándar de reducción del par (Ag^+/Ag) . **(1,0 punto)**
- Dibuje un esquema de la pila, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones. **(1,5 puntos)**

Dato: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$.

Solución:

i.



Semirreacción de oxidación:



Semirreacción de reducción:

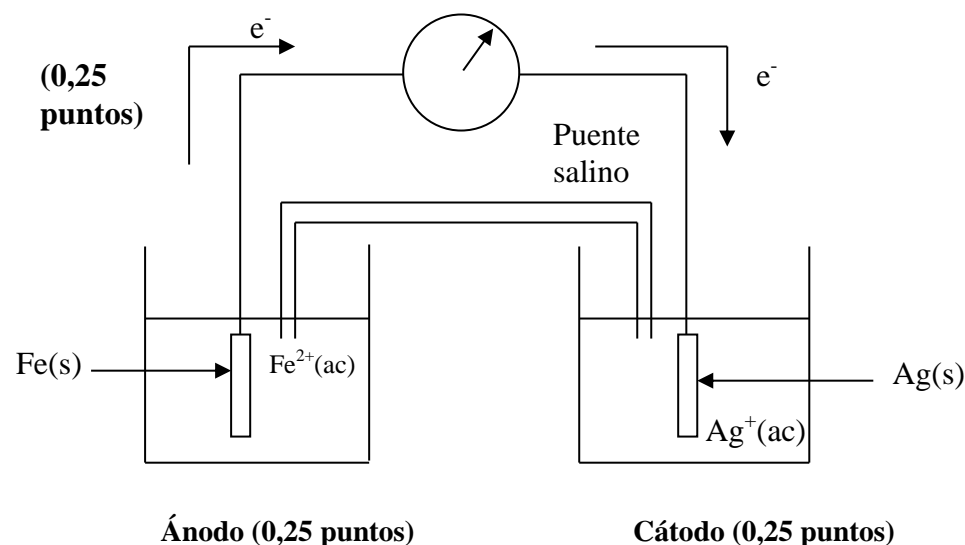


$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$1,24 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - (-0,44); \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 1,24 - 0,44$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,80 \text{ V} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

ii.



Dibuja electrodo Fe/Fe^{2+} **(0,25 puntos)**

Dibuja electrodo Ag^+/Ag **(0,25 puntos)**

Dibuja puente salino, voltímetro, conexiones eléctricas. **(0,25 puntos)**



3. (1,0 punto)

En el laboratorio se dispone del dispositivo experimental necesario para determinar calores de reacción a presión constante. Describa el procedimiento a seguir para determinar el calor de la reacción ácido-base entre el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico.

Solución:

- Colocar V mL de la disolución de HCl(ac) en el vaso de poliestireno. **(0,25 puntos)**
- Anotar la temperatura. **(0,25 puntos)**
- Verter V mL de la disolución de NaOH (ac) sobre la de HCl (ac). **(0,25 puntos)**
- Agitar suavemente y anotar la temperatura. **(0,25 puntos)**



4. (2 puntos)

A. De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indique las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y las que son imposibles. Justifique su respuesta.

- i. $1s^2 2s^2 2p^2$ ii. $1s^2 2s^2 3p^1$ iii. $1s^2 2s^2 2d^2 3s^1$ iv. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5 5s^1$

(1,0 punto)

Solución:

- i. El llenado de orbitales sigue la secuencia normal relativa a configuraciones electrónicas en estado fundamental. Primero se llena el orbital 2s y luego comienza la ocupación de los orbitales 2p. **Es un átomo en estado fundamental.** (0,25 puntos)
- ii. En este caso, una vez lleno el orbital 2s, no se produce la ocupación de los orbitales 2p sino que se ocupan los orbitales 3p, que existen en el átomo, pero que no representan el estado de menor energía. **Es un átomo en estado excitado.** (0,25 puntos)
- iii. Para el número cuántico principal $n = 2$, los posibles valores de l son 0 y 1, nunca 2. Por ello para $n = 2$ no existen orbitales tipo d. Por tanto, la configuración electrónica que presenta $2d^2$ **es imposible.** (0,25 puntos)
- iv. En la secuencia normal relativa a configuraciones electrónicas en estado fundamental, después del llenado del orbital 4s deberían ocuparse los orbitales 3d. A continuación continuaría el llenado completo de los orbitales 4p, antes de comenzar a ocuparse el orbital 5s. Por tanto, esta configuración electrónica es posible pero no corresponde a un átomo en el estado de menor energía, corresponde a un **átomo en estado excitado.** (0,25 puntos)

B. Los valores de las energías de red para los compuestos KF(s) y CaO(s) son -826 y -3414 kJ/mol, respectivamente. Suponiendo que ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina, explique las diferencias observadas entre los valores de las energías de red de los dos compuestos.

Datos: $d(\text{Ca-O}) = 240$ pm; $d(\text{K-F}) = 271$ pm (1,0 punto)

Solución:

La energía de red de un compuesto iónico aumenta, en valor absoluto (presenta un valor más negativo) al aumentar la carga de los iones (0,25 puntos) y disminuye (presenta un valor menos negativo) al aumentar la distancia entre ellos (0,25 puntos).

La carga de los iones en el CaO es el doble que en el KF. Teniendo en cuenta este factor, la energía de red del CaO será más negativa que la correspondiente al KF. (0,25 puntos)

La distancia Ca – O es menor que la distancia K – F. Teniendo en cuenta este factor, la energía de red del CaO será más negativa que la correspondiente al KF. (0,25 puntos)



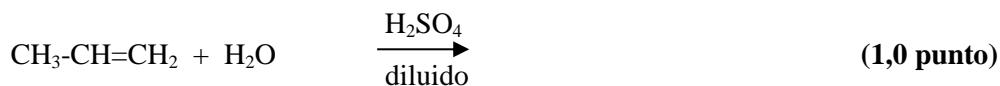
5. (2 puntos)

- A. Considere la reacción en equilibrio: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Explique cómo afecta al rendimiento de $\text{NO}(\text{g})$ en el equilibrio una disminución del volumen del recipiente en el que ocurre la reacción a temperatura constante. **(1,0 punto)**

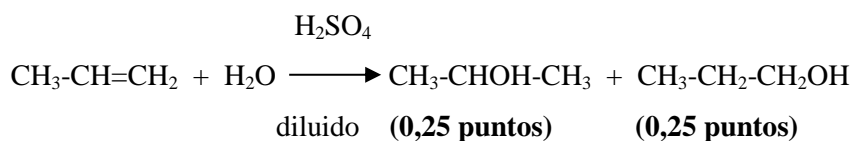
Solución:

Una disminución del volumen del recipiente supone un aumento en la presión del sistema **(0,25 puntos)**. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de la presión del sistema provoca un desplazamiento del equilibrio hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos **(0,25 puntos)**. En este caso, el desplazamiento se producirá hacia la izquierda **(0,25 puntos)**. Por tanto, **disminuirá** el rendimiento de $\text{NO}(\text{g})$ en el equilibrio **(0,25 puntos)**.

- B. Complete la siguiente reacción y nombre el producto, o productos, que se obtienen:



Solución:



$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ 2-propanol **(0,25 puntos)**

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 1-propanol **(0,25 puntos)**