

**Universidad de Castilla la Mancha – LOGSE – Septiembre 2.004****Opción A**

Problema 1.- Para la reacción $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2 \text{(g)}$, la entropía estándar vale $131,63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por otro lado, las entalpías estándar de formación de CO (g) y $\text{COCl}_2 \text{(g)}$ son $-110,5$ y $-218,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula:

- La entalpía estándar de la reacción.
- La temperatura por debajo de la cual es espontánea la reacción.



$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_F (\text{P}) - \sum \Delta H^\circ_F (\text{R}) = (-218,8) - (-110,5) \rightarrow \Delta H^\circ_R = -108,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta G^\circ = 0 \rightarrow \begin{cases} \Delta H^\circ < 0 \text{ (-108,3 kJ/mol)} \\ \Delta S^\circ > 0 \text{ (131,63 J/K}\cdot\text{mol)} \end{cases} \rightarrow \text{Espontánea a cualquier Temperatura}$$

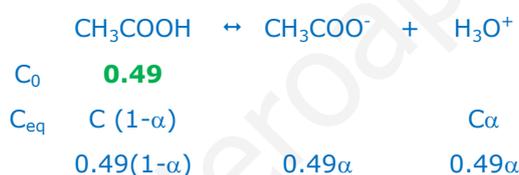
Si a un valor negativo (ΔH°) se le resta cualquier $n^\circ > 0$ ($-T \cdot \Delta S^\circ$), el resultado siempre es < 0

Problema 2.- Una disolución acuosa de ácido acético, CH_3COOH , contiene 30 g de ácido por litro de disolución y tiene un pH de 2,52. Calcula:

- La constante K_a del ácido acético
- El grado de disociación del ácido.

DATOS: $\text{Ar}(\text{C})=12\text{u}$; $\text{Ar}(\text{H})=1\text{u}$; $\text{Ar}(\text{O})=16\text{u}$.

$$C_0 = 30 \frac{\text{gr}}{\text{L}} \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{60,05 \text{ gr CH}_3\text{COOH}} = 0,49\text{M CH}_3\text{COOH}$$



$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \rightarrow 2,52 = -\log[\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 316,22 \text{ M}$$

$$0,49 \alpha = 316,22 \text{ M} \rightarrow \alpha = 645,34 = 0,645\%$$

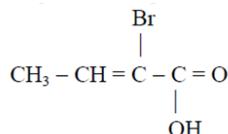
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{(316,22)^2}{0,49 (1 - 645,34)} \rightarrow K_a = 1,84 \cdot 10^{-5}$$

Cuestión 1.- Dos de los siguientes enunciados son falsos: indica cuáles son y justifícalo:

- Los electrones de valencia de un elemento son los ubicados en los orbitales p de la capa electrónica más externa.
 - Los electrones de valencia de un elemento son los ubicados en la capa electrónica de mayor número cuántico principal.
 - Los electrones ubicados en los orbitales p tienen un valor del número cuántico orbital igual a 2.
 - Un electrón cuyos números cuánticos son $(3, 2, -1, \frac{1}{2})$ puede estar ubicado en un orbital 3d.
- a) **Falsa.** La capa de valencia de un elemento viene representada por los orbitales s o sp del último nivel energético, que corresponde al de número cuántico principal, n, de mayor valor. En los elementos de los grupos 1 y 2, los electrones de valencia son los ubicados en el orbital ns, mientras que los elementos de los grupos 13 al 17, los electrones de valencia se sitúan en los orbitales ns np.
- b) **Verdadera.** La capa de valencia de un átomo es la que corresponde al mayor número cuántico principal de su configuración electrónica, y los electrones ubicados en ella son los electrones de valencia.
- c) **Falsa.** El número cuántico orbital, del momento angular o secundario l, sólo puede tomar los valores 0 orbital s, 1 orbitales p, 2 orbitales d, etc., por lo que el valor 2 nunca puede corresponder a los orbitales p.

- d) **Verdadera.** Los cinco orbitales 3d poseen el valor del número cuántico orbital: $l = 2$, y los valores del número cuántico magnético: $m = -2, -1, 0, 1, 2$, mientras que los valores del número cuántico de espín son: $s = \pm 1/2$.

Cuestión 2.- Nombra el siguiente compuesto orgánico y señala en él un enlace sigma, un enlace pi y un enlace polarizado.



2-bromo-2-butenoico. El enlace entre los carbonos 3 y 4 es tipo sigma; uno de los enlaces entre los carbonos 2 y 3 es pi; y el enlace $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ del grupo ácido es el polarizado.

Cuestión 3.- Explica por qué no siempre es posible obtener leyes de velocidad de reacciones químicas a partir de las ecuaciones estequiométricas.

Porque los órdenes de reacción no tienen nada que ver con los coeficientes estequiométricos, sólo coinciden en las reacciones elementales. Se calculan experimentalmente.

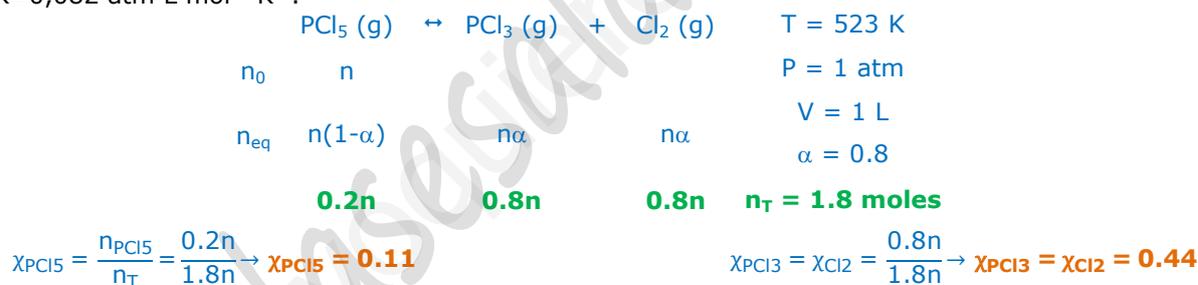


Opción B

Problema 1.- Cuando se establece el equilibrio a 250°C y 1 atm de presión, el PCl_5 contenido en un recipiente de 2 L se disocia en un 80 % en Cl_2 y PCl_3 , según la reacción: $\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$. Calcula:

- Las fracciones molares de las tres especies en el equilibrio.
- El valor de K_p .
- Los moles iniciales de PCl_5 .

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



$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{P_T \cdot \chi_{\text{PCl}_3} \cdot P_T \cdot \chi_{\text{Cl}_2}}{P_T \cdot \chi_{\text{PCl}_5}} = \frac{(1 \cdot 0.44)^2}{1 \cdot 0.11} \rightarrow K_p = 1.76$$

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \rightarrow 1 \cdot 1 = 1.8n \cdot 0.082 \cdot 523 \rightarrow n = 0.025 \text{ moles}$$

Problema 2.- El permanganato de potasio, KMnO_4 , oxida al dicloruro de hierro, FeCl_2 , en medio ácido clorhídrico, para dar tricloruro de hierro, FeCl_3 , dicloruro de manganeso, MnCl_2 , cloruro de potasio, KCl y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
- Calcula los gramos de dicloruro de hierro necesarios para obtener 126 g de dicloruro de manganeso.

DATOS: $\text{Ar}(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$; $\text{Ar}(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $\text{Ar}(\text{Fe}) = 55,9 \text{ u}$.





+



$$126 \text{ gr MnCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnCl}_2}{126 \text{ gr MnCl}_2} \cdot \frac{5 \text{ mol FeCl}_2}{1 \text{ mol MnCl}_2} \cdot \frac{126.9 \text{ gr FeCl}_2}{1 \text{ mol FeCl}_2} = 634.5 \text{ gr FeCl}_2$$

Cuestión 1.- Indica razonadamente:

- Si es posible que una molécula con enlaces polares tenga momento dipolar nulo
- Si las moléculas de amoníaco y metano son polares o no

Sí es posible, existen moléculas que a pesar de tener enlaces polares gracias a la distinta electronegatividad de los átomos, la suma de todos los momentos dipolares es nula. Esto ocurre en moléculas simétricas, donde los momentos dipolares se anulan entre sí.

- NH_3 : enlaces polarizados, geometría piramidal trigonal, polar
- CH_4 : enlaces polarizados, geometría tetraédrica, no polar

Cuestión 2.- Al disolver cloruro de amonio en agua se obtiene una disolución ácida. Escribe las ecuaciones ajustadas que demuestran este hecho.

La sal en disolución se encuentra totalmente disociada en sus iones. De estos iones, NH_4^+ y Cl^- , sólo el primero, el **NH_4^+ ácido conjugado medianamente fuerte** de la base débil NH_3 , se hidroliza según el equilibrio **$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$** , produciéndose un incremento de la concentración de iones H_3O^+ que es el responsable del carácter ácido de la disolución.

El ión Cl^- , **base conjugada extremadamente débil** del ácido muy fuerte HCl , no sufre hidrólisis y su presencia es la de ión espectador.

Cuestión 3.- La solubilidad del carbonato de bario, BaCO_3 , en agua es $0,014 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula el valor del producto de solubilidad para esta sal.

DATOS: $\text{Ar}(\text{Ba})=137,3 \text{ u}$; $\text{Ar}(\text{C})=12 \text{ u}$; $\text{Ar}(\text{O})=16 \text{ u}$.



$$0.014 \frac{\text{gr}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol BaCO}_3}{197.3 \text{ gr BaCO}_3} = 7.09 \cdot 10^{-5} \text{ M BaCO}_3$$

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = s^2 = (7.09 \cdot 10^{-5})^2 \rightarrow K_S = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$