

## EXAMEN DE PROBLEMAS ENUNCIADOS





**XXXI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA**  
Salamanca, del 4 al 6 de mayo de 2018  
**EXAMEN DE PROBLEMAS**

Número de  
identificación

**NOTA: EL EXAMEN DE PROBLEMAS CONSTA DE 3 EJERCICIOS, CON UNA PUNTUACIÓN DE 2 PUNTOS CADA UNO DE ELLOS. EL CONJUNTO DE LOS TRES PROBLEMAS CONSTITUYE EL 60% DE LA NOTA DE LA PRUEBA TOTAL.**



### CONSTANTES Y FÓRMULAS

Constante de Avogadro,  $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann,  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante Universal de los gases,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Velocidad de la luz,  $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constante de Planck,  $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Constante de Faraday,  $F = 9,64853399 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Masa del electrón,  $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Presión estándar,  $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

$1 \text{ uma} = 1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ecuación de los gases ideales:  $PV = nRT$

Entalpía:  $H = U - PV$

Energía de Gibbs:  $G = H - TS$        $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$        $\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{\text{cell}}$

Variación de Entropía:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , donde  $q_{\text{rev}}$  es el calor para un proceso reversible

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{para la expansión isoterma de un gas ideal})$$

Ecuación de Nernst:  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Energía de un fotón:  $E = \frac{hc}{\lambda}$       Ley de Lambert-Beer:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$

Ecuaciones de velocidad o leyes integradas de velocidad:

Orden Cero       $[A] = [A]_0 - kt$       Primer Orden       $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Segundo Orden       $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Ecuación de Arrhenius       $k = Ae^{-E_a/RT}$

Ley de Graham:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

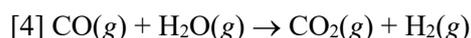
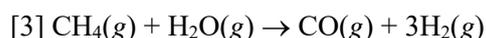
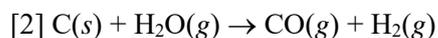
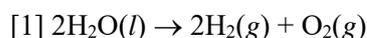
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hidrógeno (1.007)	2 He Helio (4.003)	3 Li Litio (6.941)	4 Be Berilio (9.012)	5 B Boro (10.81)	6 C Carbono (12.01)	7 N Nitrógeno (14.01)	8 O Oxígeno (15.99)	9 F Fluor (18.99)	10 Ne Neón (20.18)	11 Na Sodio (22.99)	12 Mg Magnesio (24.30)	13 Al Aluminio (26.98)	14 Si Silicio (28.08)	15 P Fósforo (30.97)	16 S Azufre (32.06)	17 Cl Cloro (35.45)	18 Ar Argón (39.95)
19 K Potasio (39.10)	20 Ca Calcio (40.08)	21 Sc Escandio (44.96)	22 Ti Titanio (47.87)	23 V Vanadio (50.94)	24 Cr Cromo (52.00)	25 Mn Manganeso (54.94)	26 Fe Hierro (55.85)	27 Co Cobalto (58.93)	28 Ni Níquel (58.69)	29 Cu Cobre (63.55)	30 Zn Zinc (65.38)	31 Ga Galio (69.72)	32 Ge Germanio (72.63)	33 As Arsénico (74.92)	34 Se Selenio (78.96)	35 Br Bromo (79.90)	36 Kr Kriptón (83.80)
37 Rb Rubidio (85.47)	38 Sr Estroncio (87.62)	39 Y Ytrio (88.91)	40 Zr Zirconio (91.22)	41 Nb Niobio (92.91)	42 Mo Molibdeno (95.95)	43 Tc Tecnecio (98.91)	44 Ru Rutenio (101.1)	45 Rh Rodio (102.9)	46 Pd Paladio (106.4)	47 Ag Plata (107.87)	48 Cd Cadmio (112.4)	49 In Indio (114.8)	50 Sn Estaño (118.7)	51 Sb Antimonio (121.8)	52 Te Teluro (127.6)	53 I Yodo (126.9)	54 Xe Xenón (131.3)
55 Cs Cesio (132.9)	56 Ba Bario (137.3)	57-71 Lantánidos	72 Hf Hafnio (178.5)	73 Ta Tantalo (180.9)	74 W Wolframio (183.8)	75 Re Reniuro (186.2)	76 Os Osmio (190.2)	77 Ir Iridio (192.2)	78 Pt Platino (195.1)	79 Au Oro (197.0)	80 Hg Mercurio (200.6)	81 Tl Teluro (204.4)	82 Pb Plomo (207.2)	83 Bi Bismuto (208.9)	84 Po Polonio (209)	85 At Astato (210)	86 Rn Radón (222)
87 Fr Francio	88 Ra Radio	89-103 Actínidos	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dubnio	106 Sg Seaborgio	107 Bh Bohrio	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerio	110 Ds Darmstadtio	111 Rg Roentgenio	112 Cn Copernicio	113 Nh Nihonio	114 Fl Flerovio	115 Mc Moscovio	116 Lv Livermorio	117 Ts Teneso	118 Og Oganesson
57 La Lantano (138.9)	58 Ce Cerio (140.1)	59 Pr Praseodimio (140.9)	60 Nd Neodimio (145.0)	61 Pm Prometio	62 Sm Samario (150.4)	63 Eu Europio (152.0)	64 Gd Gadolinio (157.3)	65 Tb Terbio (158.9)	66 Dy Disprosmio (162.5)	67 Ho Holmio (164.9)	68 Er Erbio (167.3)	69 Tm Tulio (168.9)	70 Yb Yterbio (173.0)	71 Lu Lutecio (175.0)			
89 Ac Actinio	90 Th Torio (232.0)	91 Pa Protactinio (231.0)	92 U Uranio (238.0)	93 Np Neptunio	94 Pu Plutonio	95 Am Americio	96 Cm Curio	97 Bk Berkelio	98 Cf Californio	99 Es Einsteinio	100 Fm Fermio	101 Md Mendelevio	102 No Nobelio	103 Lr Lawrencio			

Si lo puedes soñar, lo puedes hacer realidad\* W. D.

### PROBLEMA 1. PRODUCCIÓN Y EMPLEO DEL HIDRÓGENO.

El gas hidrógeno ( $H_2$ , dihidrógeno) es un destacado producto cuya generación y consumo mundial aumenta de forma notable cada año. Se utiliza ampliamente en petroquímica (hidrocraqueo y desulfuración), en la industria química (obtención de amoníaco y metanol), en la producción y tratamiento de metales, en el procesado de alimentos y en el sector de la electrónica, entre otros muchos. Se espera que para el año 2022, el mercado de la generación de hidrógeno alcance un volumen mundial de 155 000 millones de dólares.

A pesar de que el elemento químico no es escaso en la corteza terrestre, apenas hay fuentes primarias disponibles de hidrógeno gaseoso. Por eso, debe obtenerse a partir de otros compuestos ricos en dicho elemento y fácilmente accesibles, principalmente el agua y los hidrocarburos. Algunos de los procesos que más se han utilizado para la obtención industrial de hidrógeno son los siguientes:



A1) (0,2 puntos) Para cada proceso, determine (en la hoja de respuestas) la entalpía de reacción estándar a 25 °C, referida a la generación de 1 mol de gas hidrógeno, empleando los datos de la Tabla I.

Tabla I. Entalpías de formación molares estándar y entropías molares absolutas a 25 °C.

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$C(s)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$CH_4(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	0	0	-285,8	-241,8	-74,8	-110,5	-393,5
$S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	130,6	205,0	5,7	69,9	188,7	186,3	197,7	214,0

A2) (0,1 puntos) Seleccione la respuesta correcta en la hoja de respuestas:

- Las cuatro reacciones propuestas son endotérmicas a 25 °C en condiciones estándar.
- La descomposición directa del agua en sus elementos es el proceso energéticamente más favorable para la obtención de hidrógeno.
- Por cada mol de agua consumida, la reacción [3] requiere menos energía que la reacción [2].
- Las tres respuestas anteriores son falsas.

A3) (0,2 puntos) A 25 °C, determine en la hoja de respuestas, la constante de equilibrio que corresponde a cada uno de los cuatro procesos con los datos recogidos en la Tabla I.

A4) (0,2 puntos) Repita el cálculo a 900 °C en la hoja de respuestas, suponiendo que los valores de las entalpías y entropías de reacción no varían con  $T$  (tenga en cuenta cuál es el estado estándar de cada sustancia a esta nueva temperatura).

A5) (0,1 puntos) A la vista de los resultados obtenidos, seleccione marcando en la hoja de respuestas, la respuesta correcta:

- a) El rendimiento de todas las reacciones se ve favorecido al aumentar la temperatura.
- b) El rendimiento de todas las reacciones disminuye al aumentar la temperatura.
- c) La constante de equilibrio de la reacción [4] se reduce al aumentar la temperatura, porque el proceso directo es exotérmico.
- d) La constante de equilibrio de la reacción [2] aumenta con la temperatura, porque la entropía de reacción es positiva.

Con gran diferencia, la mayor parte de la producción de hidrógeno en la industria se lleva a cabo mediante un proceso llamado “*reformado de vapor del metano*” que consiste en una combinación por etapas sucesivas de las reacciones [3] y [4] del apartado anterior. Posteriormente, el hidrógeno se purifica separando el CO<sub>2</sub> (y los restos de CO y otros posibles gases formados) mediante “*adsorción por inversión de presión*”, proceso cuyo coste puede suponer hasta el 30% del total.

B1) (0,1 puntos) La primera etapa del proceso de reformado de vapor, reacción [3], se lleva a cabo a 800-900 °C con una presión de 25 bar y empleando catalizadores de níquel. La segunda etapa, reacción [4], se realiza a menor temperatura (entre 200 °C y 400 °C) y con catalizadores de base férrica. En consecuencia, selecciona la respuesta correcta y márkela en la hoja de respuestas:

- a) Un aumento de la presión de trabajo favorecería el rendimiento de ambas reacciones.
- b) La alta temperatura empleada en la reacción [3] es favorable tanto termodinámica como cinéticamente.
- c) La temperatura de la reacción [4] no se eleva más para evitar la explosión del hidrógeno formado.
- d) Una reducción en la presión de trabajo no tendría efecto sobre la velocidad de las reacciones.

B2) (0,3 puntos) El mecanismo cinético de la reacción [3] es muy complejo y contiene no menos de 16 etapas elementales, en la mayoría de las cuales interviene la superficie del catalizador (S). Una de ellas consiste en la disociación del radical CH por la actuación del catalizador según el proceso [5]:



que puede visualizarse de este modo:



Para esta etapa elemental se ha determinado que las energías de activación de los procesos directo e inverso son 4,5 kJ·mol<sup>-1</sup> y 41,5 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcule, en la hoja de respuestas, la entalpía asociada a dicha etapa elemental y determine en qué proporción varía la constante cinética de la misma cuando la temperatura pasa de 200 °C a 900 °C.

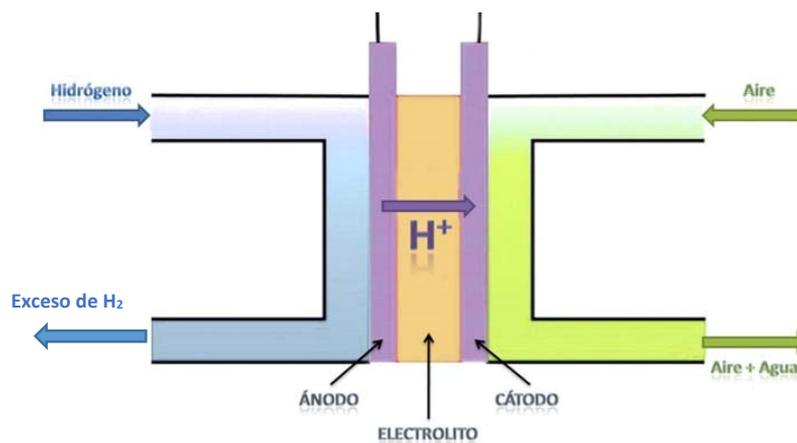
B3) (0,2 puntos) El proceso de adsorción del CO<sub>2</sub> sobre carbón activo para la purificación del hidrógeno puede modelarse mediante la llamada isoterma de Langmuir, una de cuyas versiones es:

$$\theta = \frac{b \cdot p_{CO_2}}{1 + b \cdot p_{CO_2}}$$

donde, a cada temperatura,  $\theta$  es el grado de recubrimiento del carbón activo (cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida comparada con la cantidad máxima que admite la superficie del adsorbente),  $b$  es una constante característica de cada proceso de adsorción y temperatura llamada constante de Langmuir y  $p_{CO_2}$  es la presión parcial del dióxido de carbono.

Determine, en la hoja de respuestas, el grado de recubrimiento del carbón activo cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> es de 6 bar, sabiendo que el grado de recubrimiento a la misma temperatura es del 45% si la presión es de 4 bar.

Una moderna aplicación del hidrógeno es como combustible “limpio”, es decir, no generador de residuos o emisiones contaminantes. Aunque económicamente el hidrógeno no puede competir con los combustibles convencionales, los llamados “vehículos de hidrógeno” pueden ser muy recomendables en las grandes ciudades por razones medioambientales. Estos vehículos son de dos clases; en unos, el hidrógeno alimenta un motor de combustión; en los otros, el motor es eléctrico y funciona gracias a una pila de combustible. En estos últimos, que parecen la mejor alternativa, la fuente de corriente (pila de combustible) consiste en múltiples unidades interconectadas, cada una de las cuales puede esquematizarse del siguiente modo:



donde el combustible (hidrógeno o un compuesto rico en hidrógeno) alimenta continuamente el ánodo, mientras que el cátodo recibe una corriente de aire u otra fuente de oxígeno. Ambos electrodos se conectan con un electrolito que transporta hasta el cátodo los protones generados en el ánodo.

C1) (0,2 puntos) El proceso químico global que ocurre en la celda es simplemente la formación de agua a partir de sus elementos. Escriba en la hoja de respuestas, las semirreacciones que tiene lugar en el ánodo y el cátodo, y calcule el potencial estándar de la celda. Para llevar a cabo el cálculo tenga en cuenta, además de sus propios conocimientos, que los potenciales estándar de oxidación y reducción del agua valen  $-1,2290$  V y  $-0,8277$  V, respectivamente.

C2) (0,1 puntos) En relación con el funcionamiento de la celda de combustible para producir una corriente eléctrica, seleccione la proposición correcta (marcándola en la hoja de respuestas):

- a) En el ánodo tiene lugar la reducción del hidrógeno.
- b) El cátodo actúa como fuente de electrones para el circuito externo.
- c) El ánodo es el polo negativo de la celda.
- d) Las tres respuestas anteriores son falsas.

C3) (0,1 puntos) El voltaje experimental de la pila cuando está funcionando (produciendo corriente) suele ser en torno a  $0,7$  V, valor que claramente no coincide con el de la celda en equilibrio. La causa de esto es (marque la causa correcta en la hoja de respuestas):

- a) Cuando un generador eléctrico está funcionando, y la pila de combustible es un ejemplo, la tensión en los bornes es siempre menor que la *f.e.m.* y, además depende de cuánta corriente circula.
- b) A la energía electroquímica se le añade el calor desprendido, lo que aumenta la tensión de salida.
- c) Como las corrientes de hidrógeno y oxígeno con que se alimenta la pila de combustible contienen siempre impurezas, el potencial eléctrico se reduce proporcionalmente.
- d) Las tres respuestas anteriores son falsas.

C4) (0,1 puntos) Con los resultados del apartado C1, obtenga en la hoja de respuestas la energía de Gibbs estándar del proceso global que tiene lugar en la pila a  $25$  °C referida a la formación de  $1$  mol de agua (si no ha resuelto el apartado C1 o tiene dudas sobre el resultado, emplee el valor  $E^{\circ} = 1$  V).

C5) (0,1 puntos) Calcule en la hoja de respuestas el volumen de hidrógeno, medido a  $25$  °C y  $5$  bar, que consume la pila para generar un trabajo eléctrico en el circuito exterior de  $1$  kW·h, suponiendo que se trata de un caso ideal en el que  $|W_{\text{elec}}| = |\Delta G^{\circ}|$ .

## PROBLEMA 2 (2 puntos). INDUSTRIA DE LA ILUMINACIÓN

La química es muy importante en la industria de la iluminación para la fabricación de lámparas (bombillas) con mejores rendimientos cada día. Para conseguir determinados colores a la temperatura de 6000 K del filamento, se incluyen compuestos iónicos como el  $\text{CeBr}_3$  que a esa temperatura se sublima parcialmente produciendo un vapor de moléculas neutras de haluro metálico.

El ciclo termodinámico (Ley de Hess) para la sublimación del  $\text{CeBr}_3$  se puede expresar de la forma siguiente, pasando por un estado intermedio de iones mononucleares en estado gaseoso:



La energía de red ( $\Delta H_1$ ) de un sólido se calcula con la expresión de Born-Landé:

$$\Delta H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

donde  $fe^2$  es un factor que incluye la carga unidad y los cambios de unidades para expresar ( $\Delta H_1$ ) en  $\text{kJ mol}^{-1}$ . En este caso, para radios iónicos en nm,  $fe^2 = 139$ .

La constante  $A$  (de Madelung) depende del tipo de red formado por el sólido. En este caso:  $A = 2,985$ ; el parámetro  $n$ , depende del medio que rodea a los iones, y se puede tomar:  $n = 11$ ; las cargas de los iones ( $Z_+$  y  $Z_-$ ) deben ser números enteros. Los radios iónicos ( $r_+$  y  $r_-$ ) se calculan a partir de la estructura de la molécula.

La molécula de  $\text{CeBr}_3$  es triangular. El radio de  $\text{Ce}^{3+}$  es 0,115 nm y el del  $\text{Br}^-$  es 0,182 nm.

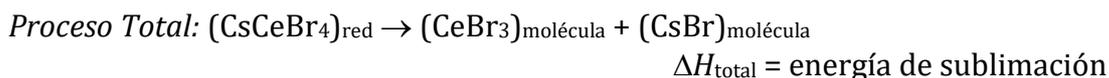
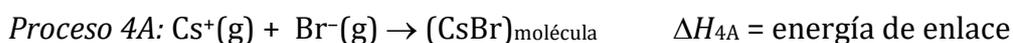
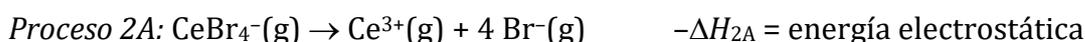
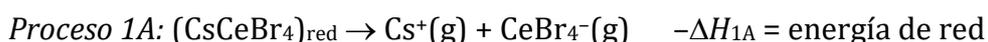
- 1) Calcule la energía de red del Proceso 1, en la Hoja de Respuestas.
- 2) Calcule en la Hoja de Respuestas, las energías electrostáticas del Proceso 2, teniendo en cuenta la atracción de 3  $\text{Br}^-$  a un ion  $\text{Ce}^{3+}$  y la repulsión entre los tres  $\text{Br}^-$ , tomados dos a dos.
- 3) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía de sublimación del "Proceso 1+2".

Para mejorar el rendimiento de la lámpara se añade al  $\text{CeBr}_3$  una cantidad estequiométrica de  $\text{CsBr}$ , que a temperatura ambiente forma un sólido mixto de fórmula:



Cuando la temperatura de sublimación del compuesto desciende, la vida útil de la lámpara aumenta. La estructura del sólido  $\text{CsCeBr}_4$  es una red de tipo NaCl, formada por cationes  $\text{Cs}^+$  y aniones tetraédricos de  $\text{CeBr}_4^-$

En este caso, las etapas del proceso de sublimación son:



Con estos datos calcule paso a paso en los siguientes puntos, la Energía de Sublimación ( $\Delta H_{\text{total}}$ ) del  $\text{CsCeBr}_4$ .

Para el proceso 1A, y para todos los demás, debe utilizar la fórmula de Born-Landé pero debe tener cuidado con los signos de cada etapa. La constante de Madelung es 1,75 y la distancia Cs–Ce en la red es 0,617 nm. El anión:  $\text{CeBr}_4^-$  es un tetraedro en el que la relación entre el lado y el radio (distancia de un vértice al centro de gravedad) es  $(2\sqrt{6})/3 = 1,633$

El exponente de Born del CsBr es  $n = 11$

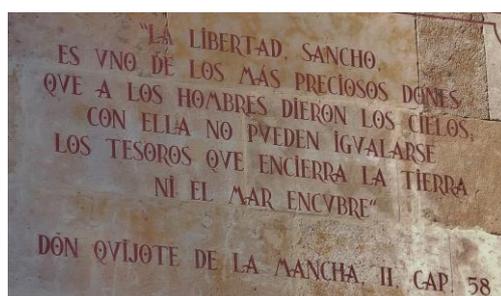
El radio iónico del  $\text{Cs}^+$  es 0,181 nm

- 4) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía de red del  $\text{CsCeBr}_4$ .
- 5) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía electrostática del Proceso 2A.
- 6) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía de enlace del Proceso 3A.
- 7) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía de enlace del Proceso 4A.
- 8) Calcule en la Hoja de Respuestas, la energía de sublimación del  $\text{CsCeBr}_4$ .

Por último, indique su opinión en la Hoja de Respuestas, sobre la idea de añadir CsBr al  $\text{CeBr}_3$  en el filamento de la lámpara.

### PROBLEMA 3. EL HIERRO Y SALAMANCA.

El casco antiguo de Salamanca fue declarado en el año 1988 Patrimonio de la Humanidad. En esta zona es posible encontrar los principales edificios históricos de su Universidad, que este año 2018 cumple el VIII centenario de su fundación. En ellos suelen aparecer mensajes escritos con letras de color rojo ocre, entre los que destacan los famosos “víttores”, símbolo estudiantil de la celebración de un doctorado.



La mayor parte de estos mensajes están escritos con óxido de hierro (III), uno de los pigmentos de color rojo ocre más empleado desde la Antigüedad, y que se conoce como hematita. Además, aunque escasos, algunos “víttores” son de color negro y están pintados con óxido de hierro (II) o wüstita.

#### Parte A (1 punto)

Se quiere conocer el contenido de óxido de hierro (III) presente en el pigmento con el que se escribió en el s.XVII un mensaje en una de las paredes del Patio de las Escuelas. Para ello se toman 0,3 g de muestra y se disuelven en 10 mL de ácido nítrico concentrado, obteniéndose una disolución de Fe (III). Después, 2 mL de esta disolución se llevan a un matraz erlenmeyer, se diluyen añadiendo 20 mL de agua desionizada, se ajusta el pH a 3.0 y se valora añadiendo desde la bureta una disolución 0,1 M de AEDT ( $H_2L^{2-}$  en forma simplificada). En la reacción de valoración se forma un compuesto muy estable,  $FeL^-$ .

- a) Teniendo en cuenta la estructura representada en la Figura 1, justificar el carácter del AEDT y del Fe(III) como ácidos o bases de Lewis para la formación de  $FeL^-$  según la reacción [1]

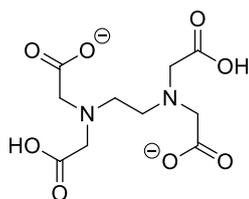
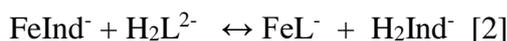


Figura 1. AEDT ( $H_2L^{2-}$ )



- b) Si se emplearon 6,2 mL de AEDT 0,1M para valorar el Fe(III) de la disolución. ¿Cuál es el % en masa de óxido de hierro (III) en la muestra de pigmento analizada?
- c) El punto final de la valoración anterior se puede detectar visualmente si se añade a la disolución a valorar en el erlenmeyer una pequeña cantidad de un indicador  $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$ , que forme un compuesto coloreado con el Fe(III),  $\text{FeInd}^-$ . De este modo, justo al añadir un pequeñísimo exceso de AEDT se producirá una reacción de desplazamiento [2], desapareciendo el color de la disolución, que se vuelve incolora. Sabiendo que  $\log K$  de la reacción [1] es 25,1, y que  $\log K$  de la reacción equivalente de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$  es 16,5, calcular el valor de la constante de la reacción de desplazamiento.



### Parte B (1 punto)

Al laboratorio de análisis llega otra muestra de 0,3 g correspondiente a un “vitor” de pigmento negro que contiene una mezcla de óxido y sales de Fe(II). Este tipo de pigmento es menos duradero que el anterior, y pierde más rápidamente el color debido a la mayor solubilidad en agua de los compuestos de Fe(II). Para determinar el contenido en Fe(II), la muestra se disuelve adecuadamente con el fin de asegurar que todo el hierro se encuentra como Fe (II) en disolución, en un volumen final de 10 mL. Al igual que en el procedimiento anterior, se toman 2 mL de dicha disolución, se llevan a un matraz erlenmeyer, y se añaden 20 mL de agua y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado para mantener un medio fuertemente ácido. Posteriormente se procede a realizar una valoración redox empleando una disolución de permanganato potásico 0,01 M.

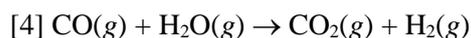
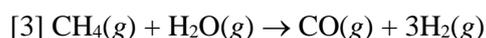
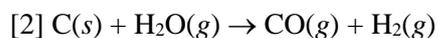
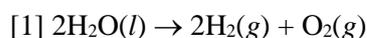
- a) Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, indicando las especies que actúan como oxidante y como reductor.
- b) Sabiendo que se gastan 8,0 mL de la disolución de permanganato potásico en la valoración, determinar el contenido de Fe(II) como % en masa de óxido de hierro (II) en la muestra.

Dato:  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$ ;  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$

## PROBLEMA 1. PRODUCCIÓN Y EMPLEO DEL HIDRÓGENO.

El gas hidrógeno ( $H_2$ , dihidrógeno) es un destacado producto cuya generación y consumo mundial aumenta de forma notable cada año. Se utiliza ampliamente en petroquímica (hidrocraqueo y desulfuración), en la industria química (obtención de amoníaco y metanol), en la producción y tratamiento de metales, en el procesado de alimentos y en el sector de la electrónica, entre otros muchos. Se espera que para el año 2022, el mercado de la generación de hidrógeno alcance un volumen mundial de 155 000 millones de dólares.

A pesar de que el elemento químico no es escaso en la corteza terrestre, apenas hay fuentes primarias disponibles de hidrógeno gaseoso. Por eso, debe obtenerse a partir de otros compuestos ricos en dicho elemento y fácilmente accesibles, principalmente el agua y los hidrocarburos. Algunos de los procesos que más se han utilizado para la obtención industrial de hidrógeno son los siguientes:



A1) (0,2 puntos) Para cada proceso, determine la entalpía de reacción estándar a 25 °C, referida a la generación de 1 mol de gas hidrógeno, empleando los datos de la Tabla I.

Tabla I. Entalpías de formación molares estándar y entropías molares absolutas a 25 °C.

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$C(s)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$CH_4(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	0	0	-285,8	-241,8	-74,8	-110,5	-393,5
$S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	130,6	205,0	5,7	69,9	188,7	186,3	197,7	214,0

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{Productos}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{Reactivos})$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos, los datos de la Tabla I y que el cálculo se refiere a la reacción en la que se produce 1 mol de  $H_2$ , se obtiene:

$$\Delta_r H^\circ(1) = +285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ(2) = +131,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ(3) = +68,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ(4) = -41,2 \text{ kJ/mol}$$

A2) (0,1 puntos) Seleccione la respuesta correcta:

- Las cuatro reacciones propuestas son endotérmicas a 25 °C en condiciones estándar.
- La descomposición directa del agua en sus elementos es el proceso energéticamente más favorable para la obtención de hidrógeno.
- Por cada mol de agua consumida, la reacción [3] requiere menos energía que la reacción [2].
- Las tres respuestas anteriores son falsas.**

A3) (0,2 puntos) A 25 °C, determine la constante de equilibrio que corresponde a cada uno de los cuatro procesos con los datos recogidos en la Tabla I.

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$		$T = 298,15 \text{ K}$	
$\Delta_r H^\circ(1) = +285,8 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r H^\circ(2) = +131,3 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r H^\circ(3) = +68,7 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r H^\circ(4) = -41,2 \text{ kJ/mol}$
$\Delta_r S^\circ(1) = +163,2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta_r S^\circ(2) = +133,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta_r S^\circ(3) = +71,5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta_r S^\circ(4) = -41,8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
$\Delta_r G^\circ(1) = +237,1 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(2) = +91,4 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(3) = +47,4 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(4) = -28,7 \text{ kJ/mol}$

NOTA: Los procesos [1] y [3] están referidos a la formación de 1 mol de H<sub>2</sub>

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / R \cdot T}$$

$K_1 = 2,88 \cdot 10^{-42}$	$K_2 = 9,69 \cdot 10^{-17}$	$K_3 = 4,39 \cdot 10^{-9}$	$K_4 = 1,07 \cdot 10^5$
-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-------------------------

A4) (0,2 puntos) Repita el cálculo a 900 °C, suponiendo que los valores de las entalpías y entropías de reacción no varían con  $T$  (tenga en cuenta cuál es el estado estándar de cada sustancia a esta nueva temperatura).

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$		$T = 1173,15 \text{ K}$	
$\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ no cambian, pero para el proceso [1], el cálculo se hace con H <sub>2</sub> O(g)			
$\Delta_r G^\circ(1) = +94,3 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(2) = -25,8 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(3) = -15,2 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ(4) = +7,84 \text{ kJ/mol}$

NOTA: Los procesos [1] y [3] están referidos a la formación de 1 mol de H<sub>2</sub>

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / R \cdot T}$$

$K_1 = 2,96 \cdot 10^{-17}$	$K_2 = 14, 1$	$K_3 = 4,7$	$K_4 = 0,45$
-----------------------------	---------------	-------------	--------------

A5) (0,1 puntos) A la vista de los resultados obtenidos, seleccione la respuesta correcta:

- El rendimiento de todas las reacciones se ve favorecido al aumentar la temperatura.
- El rendimiento de todas las reacciones disminuye al aumentar la temperatura.
- La constante de equilibrio de la reacción [4] se reduce al aumentar la temperatura, porque el proceso directo es exotérmico.**
- La constante de equilibrio de la reacción [2] aumenta con la temperatura, porque la entropía de reacción es positiva.

Con gran diferencia, la mayor parte de la producción de hidrógeno en la industria se lleva a cabo mediante un proceso llamado “*reformado de vapor del metano*” que consiste en una combinación por etapas sucesivas de las reacciones [3] y [4] del apartado anterior. Posteriormente, el hidrógeno se purifica separando el CO<sub>2</sub> (y los restos de CO y otros posibles gases formados) mediante “*adsorción por inversión de presión*”, proceso cuyo coste puede suponer hasta el 30% del total.

B1) (0,1 puntos) La primera etapa del proceso de reformado de vapor, reacción [3], se lleva a cabo a 800-900 °C con una presión de 25 bar y empleando catalizadores de níquel. La segunda etapa, reacción [4], se realiza a menor temperatura (entre 200 °C y 400 °C) y con catalizadores de base férrica. En consecuencia, selecciona la respuesta correcta:

- Un aumento de la presión de trabajo favorecería el rendimiento de ambas reacciones.
- La alta temperatura empleada en la reacción [3] es favorable tanto termodinámica como cinéticamente.**
- La temperatura de la reacción [4] no se eleva más para evitar la explosión del hidrógeno formado.
- Una reducción en la presión de trabajo no tendría efecto sobre la velocidad de las reacciones.

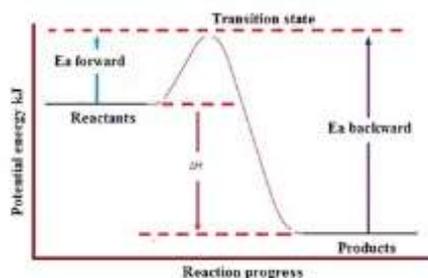
B2) (0,3 puntos) El mecanismo cinético de la reacción [3] es muy complejo y contiene no menos de 16 etapas elementales, en la mayoría de las cuales interviene la superficie del catalizador (S). Una de ellas consiste en la disociación del radical CH por la actuación del catalizador según el proceso [5]:



que puede visualizarse de este modo:



Para esta etapa elemental se ha determinado que las energías de activación de los procesos directo e inverso son 4,5 kJ y 41,5 kJ, respectivamente. Calcule la entalpía asociada a dicha etapa elemental y determine en qué proporción varía la constante cinética de la misma cuando la temperatura pasa de 200 °C a 900 °C.



$$\Delta_r H = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{Inversa})$$

$$\text{Ecuación de Arrhenius: } k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

$$\Delta H = -37,0 \text{ kJ}$$

$$k_{900}/k_{200} = 1,98$$

B3) (0,2 puntos) El proceso de adsorción del CO<sub>2</sub> sobre carbón activo para la purificación del hidrógeno puede modelarse mediante la llamada isoterma de Langmuir, una de cuyas versiones es:

$$\theta = \frac{b \cdot p_{CO_2}}{1 + b \cdot p_{CO_2}}$$

donde, a cada temperatura,  $\theta$  es el grado de recubrimiento del carbón activo (cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida comparada con la cantidad máxima que admite la superficie del adsorbente),  $b$  es una constante característica de cada proceso de adsorción y temperatura llamada constante de Langmuir y  $p_{CO_2}$  es la presión parcial del dióxido de carbono.

Determine el grado de recubrimiento del carbón activo cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> es de 6 bar, sabiendo que el grado de recubrimiento a la misma temperatura es del 45% si la presión es de 4 bar.

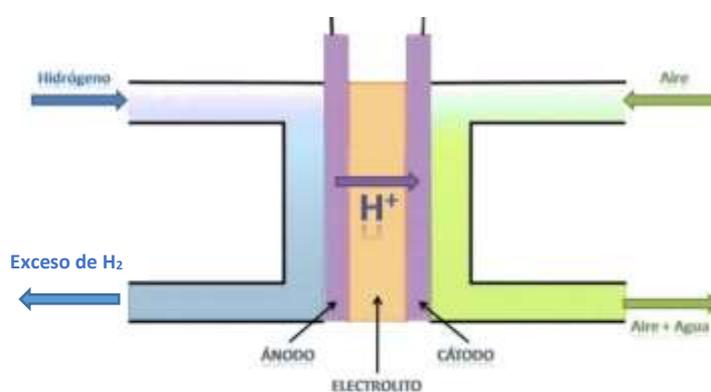
Despejamos  $b$  en la isoterma de Langmuir:

$$b = \frac{\theta}{p \cdot (1 - \theta)} = \frac{\theta'}{p' \cdot (1 - \theta')}$$

Sustituimos los valores de  $p$ ,  $p'$  y  $\theta$  y obtenemos  $\theta'$

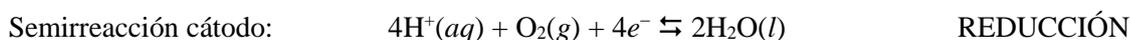
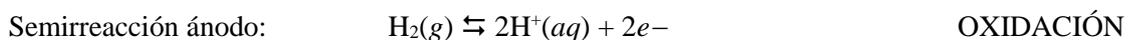
$$\theta(6 \text{ bar}) = 0,55 \text{ (55\%)}$$

Una moderna aplicación del hidrógeno es como combustible “limpio”, es decir, no generador de residuos o emisiones contaminantes. Aunque económicamente el hidrógeno no puede competir con los combustibles convencionales, los llamados “vehículos de hidrógeno” pueden ser muy recomendables en las grandes ciudades por razones medioambientales. Estos vehículos son de dos clases; en unos, el hidrógeno alimenta un motor de combustión; en los otros, el motor es eléctrico y funciona gracias a una pila de combustible. En estos últimos, que parecen la mejor alternativa, la fuente de corriente (pila de combustible) consiste en múltiples unidades interconectadas, cada una de las cuales puede esquematizarse del siguiente modo:



donde el combustible (hidrógeno o un compuesto rico en hidrógeno) alimenta continuamente el ánodo, mientras que el cátodo recibe una corriente de aire u otra fuente de oxígeno. Ambos electrodos se conectan con un electrolito que transporta hasta el cátodo los protones generados en el ánodo.

C1) (0,2 puntos) El proceso químico global que ocurre en la celda es simplemente la formación de agua a partir de sus elementos. Escriba las semirreacciones que tiene lugar en el ánodo y el cátodo, y calcule el potencial estándar de la celda. Para llevar a cabo el cálculo tenga en cuenta, además de sus propios conocimientos, que los potenciales estándar de oxidación y reducción del agua valen  $-1,2290\text{ V}$  y  $-0,8277\text{ V}$ , respectivamente.



$$E^\circ = E^\circ(\text{ox}) + E^\circ(\text{red}) = 0 - (-1,2290) = +1,2290\text{ V}$$

donde se tiene en cuenta que la semirreacción del cátodo es el proceso inverso de la oxidación del agua.

$$E^\circ(\text{celda}) = +1,2290\text{ V}$$

C2) (0,1 puntos) En relación con el funcionamiento de la celda de combustible para producir una corriente eléctrica, seleccione la proposición correcta:

- a) En el ánodo tiene lugar la reducción del hidrógeno.
- b) El cátodo actúa como fuente de electrones para el circuito externo.
- c) **El ánodo es el polo negativo de la celda.**
- d) Las tres respuestas anteriores son falsas.

C3) (0,1 puntos) El voltaje experimental de la pila cuando está funcionando (produciendo corriente) suele ser en torno a 0,7 V, valor que claramente no coincide con el de la celda en equilibrio. La causa de esto:

- a) **Cuando un generador eléctrico está funcionando, y la pila de combustible es un ejemplo, la tensión en los bornes es siempre menor que la f.e.m. y, además depende de cuánta corriente circula.**
- b) A la energía electroquímica se le añade el calor desprendido, lo que aumenta la tensión de salida.
- c) Como las corrientes de hidrógeno y oxígeno con que se alimenta la pila de combustible contienen siempre impurezas, el potencial eléctrico se reduce proporcionalmente.
- d) Las tres respuestas anteriores son falsas.

C4) (0,1 puntos) Con los resultados del apartado C1, obtenga la energía de Gibbs estándar del proceso global que tiene lugar en la pila a 25 °C referida a la formación de 1 mol de agua (si no ha resuelto el apartado C1 o tiene dudas sobre el resultado, emplee el valor  $E^\circ = 1$  V).

¿Va a emplear el valor  $E^\circ = 1$  V?

SÍ	NO
----	----

$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$       Para la formación de 1 mol de agua, se intercambian  $n = 2$  mol de electrones

Si  $E^\circ = 1$  V       $\implies \Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = -193,0$  kJ/mol

Si  $E^\circ = 1,229$  V  $\implies \Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = -237,2$  kJ/mol

C5) (0,1 puntos) Calcule el volumen de hidrógeno, medido a 25 °C y 5 bar, que consume la pila para generar un trabajo eléctrico en el circuito exterior de 1 kW·h, suponiendo que se trata de un caso ideal en el que  $|W_{\text{elec}}| = |\Delta G^\circ|$ .

1 kW·h =  $3,6 \cdot 10^6$  J

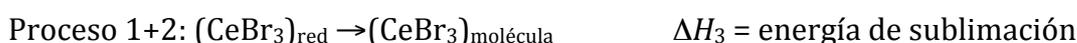
Si  $E^\circ = 1$  V       $\implies$  agua generada = 18,7 mol = hidrógeno consumido  $\implies V(\text{H}_2) = 0,0927$  m<sup>3</sup>

Si  $E^\circ = 1,2290$  V  $\implies$  agua generada = 15,2 mol = hidrógeno consumido  $\implies V(\text{H}_2) = 0,0753$  m<sup>3</sup>

Problema (2 puntos)

La química es muy importante en la industria de la iluminación para la fabricación de lámparas (bombillas) con mejores rendimientos cada día. Para conseguir determinados colores a la temperatura de 6000 K del filamento, se incluyen compuestos iónicos como el  $\text{CeBr}_3$  que a esa temperatura se sublima parcialmente produciendo un vapor de moléculas neutras de haluro metálico.

El ciclo termodinámico (Ley de Hess) para la sublimación del  $\text{CeBr}_3$  se puede expresar de la forma siguiente, pasando por un estado intermedio de iones mononucleares en estado gaseoso:



Las energía de red ( $\Delta H_1$ ) de un sólido se calcula con la expresión de Born-Landé:

$$\Delta H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

donde  $fe^2$  es un factor que incluye la carga unidad y los cambios de unidades para expresar ( $\Delta H_1$ ) en  $\text{kJ mol}^{-1}$ . En este caso, para radios iónicos en nm,  $fe^2 = 139$ .

La constante  $A$  (de Madelung) depende del tipo de red formado por el sólido. En este caso:  $A = 2,985$  El parámetro  $n$ , depende del medio que rodea a los iones, y se puede tomar:  $n = 11$  Las cargas de los iones ( $Z_+$  y  $Z_-$ ) deben ser números enteros.

Los radios iónicos ( $r_+$  y  $r_-$ ) se calculan a partir de la estructura de la molécula.

La molécula de  $\text{CeBr}_3$  es triangular. El radio de  $\text{Ce}^{3+}$  es 0,115 nm y el del  $\text{Br}^{-}$  es 0,182 nm.

1) (0,2 puntos) Calcule la energía de red del Proceso 1:  $-\Delta H_1 = ?$ :

$$\Delta H_1 = 139 \frac{(+3)(-1) 2,985}{0,297} \left(\frac{10}{11}\right) = -3810 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_1 = 3810 \text{ kJ mol}^{-1}$$

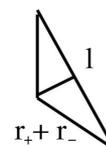
2) (0,4 puntos) Calcule las energías electrostáticas del Proceso 2, teniendo en cuenta la atracción de 3 Br<sup>-</sup> a un ion Ce<sup>3+</sup> y la repulsión entre los tres Br<sup>-</sup>, tomados dos a dos.

$$\Delta H_{atrac} = 3 \times 139 \frac{(+3)(-1)}{0,297} \left( \frac{10}{11} \right) = -3829 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{repul} = 3 \times 139 \frac{(-1)(-1)}{0,297\sqrt{3}} \left( \frac{10}{11} \right) = 737 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -3829 + 737 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} = \cos 30 = \frac{l/2}{r_+ + r_-}$$



$$\Delta H_2 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3) (0,08 puntos) Calcule la energía de sublimación del Proceso 3,  $\Delta H_3 = ?$ :

(Si no ha obtenido el valor de  $\Delta H_1$  puede tomar  $\Delta H_1 = -400 \text{ kJ mol}^{-1}$ .)

(Si no ha obtenido el valor de  $\Delta H_2$  puede tomar  $\Delta H_2 = -300 \text{ kJ mol}^{-1}$ .)

$$\Delta H_3 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 = 3810 - 3092 = 718 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{si } \Delta H_1 = -400 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_3 = -2692 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{si } \Delta H_2 = -300 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_3 = 3510 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{si } \text{ambos}; \Delta H_3 = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

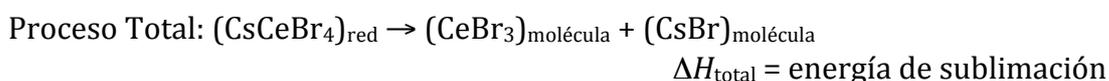
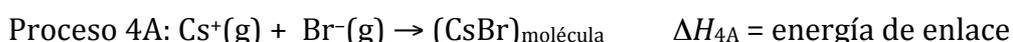
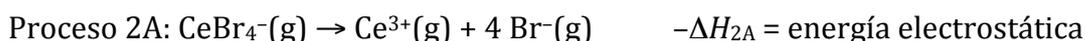
$$\Delta H_3 = 718 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para mejorar el rendimiento de la lámpara se añade al  $\text{CeBr}_3$  una cantidad estequiométrica de  $\text{CsBr}$ , que a temperatura ambiente forma un sólido mixto de fórmula:



Cuando la temperatura de sublimación del compuesto desciende, la vida útil de la lámpara aumenta. La estructura del sólido  $\text{CsCeBr}_4$  es una red de tipo  $\text{NaCl}$ , formada por cationes  $\text{Cs}^+$  y aniones tetraédricos de  $\text{CeBr}_4^-$

En este caso, las etapas del proceso de sublimación son:



Con estos datos calcule la Energía de Sublimación ( $\Delta H_{\text{total}}$ ) del  $\text{CsCeBr}_4$ .

Para el proceso 1A, y para todos los demás, debe utilizar la fórmula de Born-Landé pero debe tener cuidado con los signos de cada etapa. La constante de Madelung es 1,75 y la distancia Cs-Ce en la red es 0,617 nm. El anión :  $\text{CeBr}_4^-$  es un tetraedro en el que la relación entre el lado y el radio (distancia de un vértice al centro de gravedad) es  $(2\sqrt{6})/3 = 1,633$

El exponente de Born del  $\text{CsBr}$  es  $n = 11$

El radio iónico del  $\text{Cs}^+$  es 0,181 nm

4) (0,2 puntos) Calcule la energía de red del  $\text{CsCeBr}_4 \quad -\Delta H_{1A} = ?$

$$\Delta H_{1A} = 139 \frac{(+1)(-1) 1,75}{0,617} \left( \frac{10}{11} \right) = -358 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{1A} = 358 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5) (0,4 puntos) Calcule la energía electrostática del Proceso 2A  $-\Delta H_{2A} = ?$

4 atracciones Ce - Br y 6 repulsiones Br - Br

$$\Delta H_{2A} = 4 \times 139 \frac{(+3)(-1)}{0,297} \left( \frac{10}{11} \right) + 6 \times 139 \frac{(-1)(-1)}{0,297 \times 1,633} \left( \frac{10}{11} \right) = -3543 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_{2A} = 3543 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6) (0,4 puntos) Calcule la energía de enlace del Proceso 3A  $\Delta H_{3A} = ?$

3 atracciones Ce - Br y 3 repulsiones Br - Br

$$\Delta H_{3A} = 3 \times 139 \frac{(+3)(-1)}{0,297} \left( \frac{10}{11} \right) + 3 \times 139 \frac{(-1)(-1)}{0,297 \times \sqrt{3}} \left( \frac{10}{11} \right) = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{3A} = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7) (0,2 puntos) Calcule la energía de enlace del Proceso 4A  $\Delta H_{4A} = ?$

$$\Delta H_{4A} = 139 \frac{(+1)(-1)}{0,363} \left( \frac{10}{11} \right) = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{4A} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8) (0,08 puntos) Calcule la energía de sublimación del  $\text{CsCeBr}_4$ .  
(Si no ha obtenido el resultado de alguna pregunta anterior, utilice su símbolo, indicando la operación necesaria para calcular  $\Delta H_{\text{total}}$ )

$$\Delta H_{\text{total}} = -\Delta H_{1A} - \Delta H_{2A} + \Delta H_{3A} + \Delta H_{4A} = 358 + 3543 - 3092 - 348 = 461 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 461 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por último, indique su opinión sobre la idea de añadir CsBr al  $\text{CeBr}_3$  en el filamento de la lámpara:

(0,04 puntos)

- La adición de CsBr es desventajosa.
- La adición de CsBr es indiferente
- La adición de CsBr es ventajosa.**
- Con los datos disponibles no es posible contestar

### PROBLEMA 3. EL HIERRO Y SALAMANCA.

#### Parte A (1 punto)

Se quiere conocer el contenido de óxido de hierro (III) presente en el pigmento con el que se escribió en el s.XVII un mensaje en una de las paredes del Patio de las Escuelas. Para ello se toman 0,3 g de muestra y se disuelven en 10 mL de ácido nítrico concentrado, obteniéndose una disolución de Fe (III). Después, 2 mL de esta disolución se llevan a un matraz erlenmeyer, se diluyen añadiendo 20 mL de agua desionizada, se ajusta el pH a 3.0 y se valora añadiendo desde la bureta una disolución 0,1 M de AEDT ( $H_2L^{2-}$  en forma simplificada). En la reacción de valoración se forma un compuesto muy estable,  $FeL^-$ .

- a) Teniendo en cuenta la estructura representada en la Figura 1, justificar el carácter del AEDT y del Fe(III) como ácidos o bases de Lewis para la formación de  $FeL^-$  según la reacción [1]

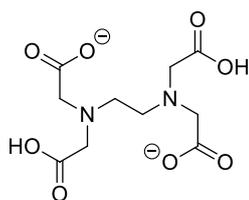


Figura 1. AEDT ( $H_2L^{2-}$ )



#### Respuesta:

El AEDT actúa como una base de Lewis, ya que los oxígenos de los grupos acetato y los N tienen pares de electrones sin compartir que se ceden por medio de un enlace coordinado a los orbitales vacíos del Fe (III), que actúa como ácido de Lewis.

- b) Si se emplearon 6,2 mL de AEDT 0,1M para valorar el Fe(III) de la disolución. ¿Cuál es el % en masa de óxido de hierro (III) en la muestra de pigmento analizada?

**Respuesta:**

$$6,2 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ moles AEDT}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}^{3+}}{1 \text{ mol AEDT}} = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ moles Fe}^{3+} \text{ valorados}$$

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \Rightarrow 2 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4} = 10 \cdot C_2$$

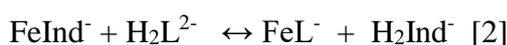
$$C_2 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles Fe}^{3+} \text{ en disolución madre}$$

$$3,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles Fe}^{3+} \cdot \frac{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ moles Fe}} = 0,247 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ en muestra}$$

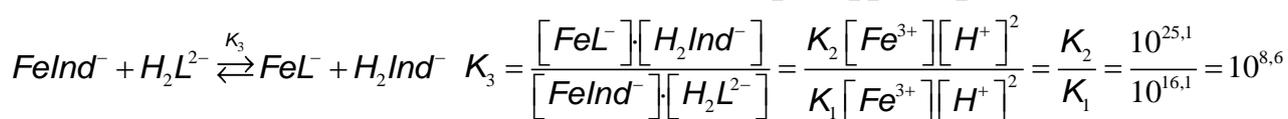
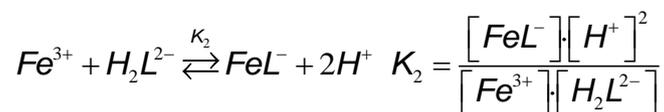
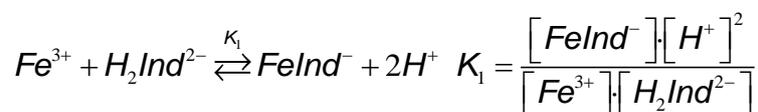
$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,247}{0,3} \cdot 100 = 82,5\%$$

% (masa) óxido hierro (III) = **82,5%**

- c) El punto final de la valoración anterior se puede detectar visualmente si se añade a la disolución a valorar en el erlenmeyer una pequeña cantidad de un indicador  $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$ , que forme un compuesto coloreado con el Fe(III),  $\text{FeInd}^-$ . De este modo, justo al añadir un pequeñísimo exceso de AEDT se producirá una reacción de desplazamiento [2], desapareciendo el color de la disolución, que se vuelve incolora. Sabiendo que  $\log K$  de la reacción [1] es 25,1, y que  $\log K$  de la reacción equivalente de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$  es 16,5, calcular el valor de la constante de la reacción de desplazamiento.



**Respuesta:**



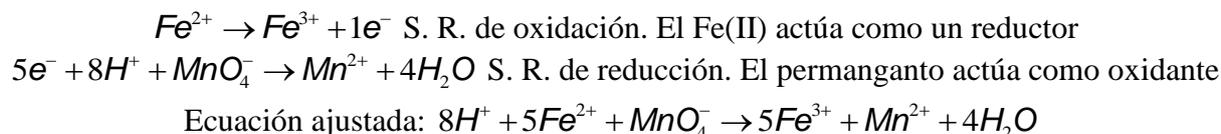
$\log K_{\text{desp}} = 8,6$

**Parte B (1 punto)**

Al laboratorio de análisis llega otra muestra de 0,3 g correspondiente a un “vítor” de pigmento negro que contiene una mezcla de óxido y sales de Fe(II). Este tipo de pigmento es menos duradero que el anterior, y pierde más rápidamente el color debido a la mayor solubilidad en agua de los compuestos de Fe(II). Para determinar el contenido en Fe(II), la muestra se disuelve adecuadamente con el fin de asegurar que todo el hierro se encuentra como Fe (II) en disolución, en un volumen final de 10 mL. Al igual que en el procedimiento anterior, se toman 2 mL de dicha disolución, se llevan a un matraz erlenmeyer, y se añaden 20 mL de agua y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado para mantener un medio fuertemente ácido. Posteriormente se procede a realizar una valoración redox empleando una disolución de permanganato potásico 0,01 M.

- c) Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, indicando las especies que actúan como oxidante y como reductor. Dato:  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$ ;  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$

**Respuesta:**



- d) Sabiendo que se gastan 8,0 mL de la disolución de permanganato potásico en la valoración, determinar el contenido de Fe(II) como % en masa de óxido de hierro (II) en la muestra.

**Respuesta:**

$$8 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ moles KMnO}_4}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{5 \text{ moles Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moles Fe}^{2+} \text{ valorados}$$

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \Rightarrow 2 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 10 \cdot C_2$$

$$C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles Fe}^{3+} \text{ en disolución madre}$$

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ moles Fe}^{2+} \cdot \frac{71,8 \text{ g FeO}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 0,144 \text{ g FeO en muestra}$$

$$\% \text{ FeO} = \frac{0,144}{0,3} \cdot 100 = 48\%$$

% (masa) óxido hierro (II) = **48%**

## EXAMEN DE CUESTIONES



### HOJA IDENTIFICATIVA

Nombre y apellidos:

Fecha de nacimiento:

DNI/NIE:

Centro:

Universidad/Comunidad Autónoma:

**NOTA: ESTA PRUEBA CONSTA DE 48 CUESTIONES. TODAS ELLAS CON EL MISMO VALOR DE PUNTUACIÓN.**

**EL CONJUNTO DE TODAS ELLAS CONSTITUYE EL 40% DE LA NOTA TOTAL DE LA PRUEBA.**

**CADA RESPUESTA INCORRECTA SE PENALIZARÁ CON  $\frac{1}{4}$  (UN CUARTO) DEL VALOR UNITARIO OTORGADO A CADA CUESTIÓN.**

**LA RESPUESTA EN BLANCO NO SE PENALIZARÁ.**

### CONSTANTES Y FÓRMULAS

Constante de Avogadro,  $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann,  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante Universal de los gases,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Velocidad de la luz,  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constante de Planck,  $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Constante de Faraday,  $F = 9,64853399 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Masa del electrón,  $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Presión estándar,  $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$

$1 \text{ uma} = 1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ecuación de los gases ideales:  $PV = nRT$

Entalpía:  $H = U - PV$

Energía de Gibbs:  $G = H - TS$        $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$        $\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$

Variación de Entropía:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , donde  $q_{\text{rev}}$  es el calor para un proceso reversible

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (para la expansión isoterma de un gas ideal)}$$

Ecuación de Nernst:  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{OX}}}{C_{\text{red}}}$

Energía de un fotón:  $E = \frac{hc}{\lambda}$       Ley de Lambert-Beer:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Ecuaciones de velocidad o leyes integradas de velocidad:

Orden Cero       $[A] = [A]_0 - kt$       Primer Orden       $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Segundo Orden       $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Ecuación de Arrhenius  $k = Ae^{-E_a/RT}$

Ley de Graham:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
1 <b>H</b> Hidrógeno 1.0071	2 <b>He</b> Helio 4.0026	3 <b>Li</b> Litio 6.938	4 <b>Be</b> Berilio 9.0121	5 <b>B</b> Boro 10.80	6 <b>C</b> Carbono 12.00	7 <b>N</b> Nitrógeno 14.00	8 <b>O</b> Oxígeno 15.99	9 <b>F</b> Fluor 18.99	10 <b>Ne</b> Neón 20.18	11 <b>Na</b> Sodio 22.989	12 <b>Mg</b> Magnesio 24.30	13 <b>Al</b> Aluminio 26.98	14 <b>Si</b> Silicio 28.08	15 <b>P</b> Fósforo 30.97	16 <b>S</b> Azufre 32.06	17 <b>Cl</b> Cloro 35.45	18 <b>Ar</b> Argón 39.95												
19 <b>K</b> Potasio 39.09	20 <b>Ca</b> Calcio 40.08	21 <b>Sc</b> Escandio 44.96	22 <b>Ti</b> Titanio 47.87	23 <b>V</b> Vanadio 50.94	24 <b>Cr</b> Cromo 52.00	25 <b>Mn</b> Manganeso 54.94	26 <b>Fe</b> Hierro 55.85	27 <b>Co</b> Cobalto 58.93	28 <b>Ni</b> Níquel 58.69	29 <b>Cu</b> Cobre 63.55	30 <b>Zn</b> Zinc 65.38	31 <b>Ga</b> Galio 69.72	32 <b>Ge</b> Germanio 72.63	33 <b>As</b> Arsénico 74.92	34 <b>Se</b> Selenio 78.97	35 <b>Br</b> Bromo 79.90	36 <b>Kr</b> Kriptón 83.80												
37 <b>Rb</b> Rubidio 85.47	38 <b>Sr</b> Estroncio 87.62	39 <b>Y</b> Ytrio 88.91	40 <b>Zr</b> Zirconio 91.22	41 <b>Nb</b> Níobio 92.91	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95.93	43 <b>Tc</b> Tecnecio	44 <b>Ru</b> Rutenio 101.1	45 <b>Rh</b> Rodio 102.9	46 <b>Pd</b> Paladio 106.4	47 <b>Ag</b> Plata 107.9	48 <b>Cd</b> Cadmio 112.4	49 <b>In</b> Indio 114.8	50 <b>Sn</b> Estado 118.7	51 <b>Sb</b> Antimonio 121.8	52 <b>Te</b> Teluro 127.6	53 <b>I</b> Yodo 126.9	54 <b>Xe</b> Xenón 131.3												
55 <b>Cs</b> Cesio 132.9	56 <b>Ba</b> Bario 137.3	57-71 <b>Lantánidos</b>	72 <b>Hf</b> Hafnio 178.5	73 <b>Ta</b> Tantalo 180.9	74 <b>W</b> Wolframio 183.8	75 <b>Re</b> Reni 186.2	76 <b>Os</b> Osmio 190.2	77 <b>Ir</b> Iridio 192.2	78 <b>Pt</b> Platino 195.1	79 <b>Au</b> Oro 197.0	80 <b>Hg</b> Mercurio 200.6	81 <b>Tl</b> Talio 204.3	82 <b>Pb</b> Plomo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208.9	84 <b>Po</b> Polonio	85 <b>At</b> Astatino	86 <b>Rn</b> Radón												
87 <b>Fr</b> Francio	88 <b>Ra</b> Radio	89-103 <b>Actínidos</b>	104 <b>Rf</b> Rutherfordio 261	105 <b>Db</b> Dubnio 268	106 <b>Sg</b> Seaborgio 269	107 <b>Bh</b> Bohrio 277	108 <b>Hs</b> Hasio 277	109 <b>Mt</b> Meitnerio 276	110 <b>Ds</b> Darmstadtio 281	111 <b>Rg</b> Roentgenio 280	112 <b>Cn</b> Copernicio 285	113 <b>Nh</b> Nihonio 284	114 <b>Fl</b> Flerovio 289	115 <b>Mc</b> Moscovio 288	116 <b>Lv</b> Livermorio 293	117 <b>Ts</b> Teneso 291	118 <b>Og</b> Oganesson 294												
57 <b>La</b> Lantano 138.9	58 <b>Ce</b> Cerio 140.1	59 <b>Pr</b> Praseodimio 140.9	60 <b>Nd</b> Neodimio 144.2	61 <b>Pm</b> Prometio	62 <b>Sm</b> Samario 150.4	63 <b>Eu</b> Europio 152.0	64 <b>Gd</b> Gadolinio 157.3	65 <b>Tb</b> Terbio 158.9	66 <b>Dy</b> Disprosio 162.5	67 <b>Ho</b> Holmio 164.9	68 <b>Er</b> Erbio 167.3	69 <b>Tm</b> Tulio 168.9	70 <b>Yb</b> Yterbio 173.0	71 <b>Lu</b> Lutecio 175.0	89 <b>Ac</b> Actinio	90 <b>Th</b> Torio 232.0	91 <b>Pa</b> Protactinio 231.0	92 <b>U</b> Uranio 238.0	93 <b>Np</b> Neptunio	94 <b>Pu</b> Plutonio	95 <b>Am</b> Americio	96 <b>Cm</b> Curio	97 <b>Bk</b> Berkelio	98 <b>Cf</b> Californio	99 <b>Es</b> Einsteinio	100 <b>Fm</b> Fermio	101 <b>Md</b> Mendelevio	102 <b>No</b> Nobelio	103 <b>Lr</b> Lawrencio

Si lo puedes soñar, lo puedes hacer realidad" W. D.

- 1.- El número atómico del Fe es 26. Si el Ru está exactamente debajo del Fe en la tabla periódica, el ión Ru (II) tiene una configuración electrónica que termina en:
- a)  $d^5$
  - b)  $d^6$
  - c)  $d^7$
  - d)  $d^8$
- 
- 2.- Sobre la forma y el tamaño de los orbitales se puede afirmar que:
- a) Los orbitales  $p$  tienen simetría esférica.
  - b) Los orbitales  $p$  tienen forma de tetraedro regular.
  - c) Los orbitales aumentan de volumen al aumentar el nivel de energía.
  - d) Los orbitales  $sp^2$  están dirigidos según los vértices de un tetraedro.
- 
- 3.- Si la primera energía de ionización del helio es  $2,37 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la primera energía de ionización del neón en  $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  es:
- a)  $2,68 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
  - b)  $-2,68 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
  - c)  $2,37 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
  - d)  $2,08 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 
- 4.- A partir de la posición del oxígeno en la tabla periódica y de su configuración electrónica se puede afirmar que:
- a) Sus átomos y moléculas son paramagnéticos.
  - b) Sus valencias covalentes son 2, 4 y 6.
  - c) Es el elemento más electronegativo de la tabla.
  - d) Las tres respuestas anteriores son ciertas.
- 
- 5.- Señale la opción correcta para el orden creciente del radio de los iones:
- a)  $\text{Be}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$
  - b)  $\text{Be}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+$
  - c)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Be}^{2+}$
  - d)  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{Li}^+$

- 6.- Dadas las siguientes afirmaciones (1 a 4), indique cuál es la respuesta correcta:
- 1) En las especies  $H^-$ ,  $He^+$  y  $Li^{2+}$ , el orden de radios es:  $H^- > Li^{2+} > He^+$ .
  - 2) La primera afinidad electrónica del O ( $Z=8$ ) es mayor que la primera afinidad del N ( $Z=7$ )
  - 3) Una estructura electrónica de un átomo en su estado fundamental  $ns^1$  representa un elemento alcalino.
  - 4) Una estructura electrónica de un átomo en su estado fundamental  $ns^2$  representa un alcalinotérreo.
- a) Sólo la 3 y 4 son ciertas.  
b) Sólo la 1 es falsa.  
c) Sólo la 1 es cierta.  
d) Todas son ciertas.
- 
- 7.- Usando el modelo de la repulsión de los pares de electrones de valencia (TRPEV), se puede decir que la estructura molecular que mejor describe al  $SF_4$  es:
- a) Tetraédrica distorsionada o *see-saw* (balancín).  
b) Pirámide cuadrada.  
c) Bipirámide trigonal.  
d) Plano cuadrada.
- 
- 8.- La densidad del potasio, que tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), es  $0,855 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . ¿Cuál es el radio del átomo de potasio?
- a)  $2,3103 \times 10^{-8} \text{ cm}$   
b)  $9,4320 \times 10^{-9} \text{ cm}$   
c)  $9,2413 \times 10^{-8} \text{ cm}$   
d)  $1,8844 \times 10^{-8} \text{ cm}$
- 
- 9.- La energía del enlace  $O=O$  es  $498,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La longitud de onda de la radiación capaz de romper este enlace es:
- a) 468,3 nm  
b) 532,0 nm  
c) 266,0 nm  
d) 240,2 nm

10.- La geometría de una molécula que no tiene enlaces múltiples, tiene un átomo central con cinco pares de electrones enlazantes (y sin pares de electrones no enlazantes) es:

- a) Cuadrada plana.
- b) Bipirámide trigonal.
- c) Octaédrica
- d) Trigonal plana

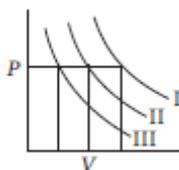
11.- ¿Cuál de las siguientes estructuras de Lewis es la más adecuada para el ion tiocianato  $\text{SCN}^-$  ?

- a)  $[\ddot{\text{S}}::\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{N}}:]^-$
- b)  $[\ddot{\text{S}}::\text{C}::\ddot{\text{N}}:]^-$
- c)  $[\ddot{\text{S}}::\text{C}::\ddot{\text{N}}:]^-$
- d)  $[\ddot{\text{S}}::\text{C}::\text{N}:]^-$

12.- ¿En cuál de los siguientes compuestos hay orbitales híbridos  $sp^2$  en alguno de sus átomos?

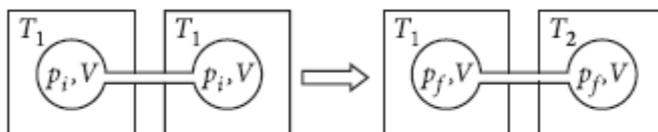
- a)  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$
- b)  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
- c)  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$
- d)  $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{CH}$

13.- En la figura dada, I, II y III son tres isothermas respectivamente a  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$ . ¿Cuál es el orden de temperaturas?



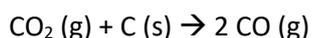
- a)  $T_1 = T_2 = T_3$
- b)  $T_1 < T_2 < T_3$
- c)  $T_1 > T_2 > T_3$
- d)  $T_1 > T_2 = T_3$

- 14.- Dos bulbos cerrados de igual volumen ( $V$ ) contienen un gas ideal inicialmente a presión  $p_i$  y temperatura  $T_1$ . Dichos bulbos están conectados a través de un tubo estrecho de volumen despreciable, tal y como se muestra en la figura de abajo. Si la temperatura de uno de los bulbos se incrementa a  $T_2$ , ¿cuál será la presión final  $p_f$ ?



- a)  $p_i \left( \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \right)$   
 b)  $2p_i \left( \frac{T_1}{T_1 + T_2} \right)$   
 c)  $2p_i \left( \frac{T_2}{T_1 + T_2} \right)$   
 d)  $2p_i \left( \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \right)$

- 15.- Determinar la temperatura a partir de la cual es espontánea la reacción:



Las entalpías normales de formación estándar del CO (g) y del CO<sub>2</sub> (g) son respectivamente, -110,54 y -393,50 kJ·mol<sup>-1</sup>. Las entropías absolutas estándar del CO (g), del CO<sub>2</sub> (g) y C (s) son, respectivamente, 197,57; 213,63 y 5,73 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

- a) 1 K  
 b) 981 K  
 c) 1298 K  
 d) 1609 K

16.- Dadas las energías de disociación de enlace (EDE) de la tabla, ¿cuál es la  $\Delta^{\circ}H_f$  para el  $H_2O$  (g)?

Enlace	EDE, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Enlace	EDE, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H-H	432	O-O	146
O-H	467	O=O	495

- a)  $-934 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $-510 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-429 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $-255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

17.- ¿Cuál de las siguientes respuestas es la correcta para un proceso espontáneo en un sistema a temperatura y presión constantes?

I.  $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$       II.  $\Delta G_{\text{sistema}} < 0$

- a) Sólo I.
- b) Sólo II.
- c) Tanto I como II.
- d) Ni I ni II.

18.- Una muestra de 9,4 g de KBr se disuelve en 105 g de  $H_2O$  a  $23,6^{\circ}\text{C}$  en una taza de café. ¿Cuál es la temperatura final del sistema? Nota: Suponer que el calor no se transfiere a la taza ni a los alrededores. Propiedades de la disolución: Masa molar del KBr  $119 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KBr})$   $19,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $C_e$  de disolución  $4,184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

- a)  $20,0^{\circ}\text{C}$
- b)  $20,3^{\circ}\text{C}$
- c)  $26,1^{\circ}\text{C}$
- d)  $27,2^{\circ}\text{C}$

19.- El grado de disociación ' $\alpha$ ' de la reacción:



puede relacionarse con  $K_p$  como:

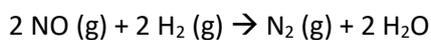
a)  $\alpha = \frac{\frac{K_p}{P}}{4 + \frac{K_p}{P}}$

b)  $\alpha = \frac{K_p}{4 + K_p}$

c)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_p/P}{4 + K_p/P}}$

d)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}}$

20.- La ecuación estequiométrica y la expresión de velocidad de una reacción en estado gaseoso entre NO y H<sub>2</sub>, son respectivamente:



$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

¿Cuáles son las unidades de k si el tiempo se expresa en segundos y la concentración en mol por litro?

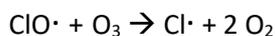
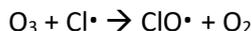
a) L·s·mol<sup>-1</sup>

b) L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

c) mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>

d) mol<sup>2</sup>·L<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

21.- Considere el mecanismo propuesto de la destrucción de ozono en la estratosfera:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre el mecanismo es correcta?

- a)  $\text{Cl}\cdot$  es un catalizador.
- b)  $\text{O}_2$  es un intermedio.
- c) La cantidad de  $\text{O}_2$  producido es igual a la cantidad de  $\text{O}_3$  consumidos.
- d) Todas las anteriores respuestas son correctas.

22.- Una sustancia "X" en disolución se descompone según una reacción de segundo orden. Una disolución que inicialmente es  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  en X requiere de 0,5 h para que su concentración disminuya a  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . ¿Cuánto tiempo transcurrirá hasta que una disolución de X disminuya de concentración desde  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ?

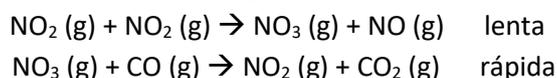
- a) 0,5 h
- b) 1,0 h
- c) 1,5 h
- d) 2,0 h

23.- Para la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$ , la energía de activación es  $103,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  la constante de velocidad de la reacción es  $4,0\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es la constante de velocidad a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

- a)  $3,18 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- b)  $3,18 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- c)  $0,76 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- d)  $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

24.- La reacción del dióxido de nitrógeno con el monóxido de carbono  
$$\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$$

ha sido estudiada y se ha propuesto el siguiente mecanismo:



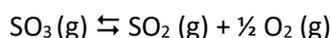
¿Cuál expresión de velocidad corresponde a este mecanismo?

- a)  $v = k [\text{NO}_2]$
- b)  $v = k [\text{NO}_2][\text{CO}]$
- c)  $v = k [\text{NO}_2]^2$
- d)  $v = k [\text{NO}_2]^2[\text{CO}]$

25.- ¿Para cuál de las siguientes reacciones  $K_p$  será mayor que  $K_c$  a 25 °C?

- a)  $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$
- b)  $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$
- c)  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HF} (\text{g})$
- d)  $\text{O}_3 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

26.- A 720 °C se tiene el siguiente equilibrio:



A una presión de 0,25 atm,  $\text{SO}_3$  se encuentra disociado en un 69%, estableciéndose un equilibrio entre los gases presentes. ¿Cuál es la presión parcial del oxígeno en el equilibrio?

- a)  $5,76 \cdot 10^{-2}$  atm
- b) 0,13 atm
- c) 0,26 atm
- d)  $6,24 \cdot 10^{-2}$  atm

27.- La alanina,  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , tiene una  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-3}$  y  $K_b = 7,4 \cdot 10^{-5}$ . ¿Cuál especie se encuentra en mayor concentración a un pH de 7,00 en  $\text{H}_2\text{O}$ ?

- a)  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$
- b)  $^+\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$
- c)  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$
- d)  $^+\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$

---

28.- ¿Cuál es el pH de una disolución preparada mezclando 25 mL de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl con 25 mL de  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$ ?; Dato:  $K_b[\text{NH}_3] = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- a) 9,26
- b) 8,65
- c) 5,34
- d) 4,14

---

29.- El  $\text{CaF}_2$  tiene una  $K_{sp} = 3,9 \cdot 10^{-11}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la  $[\text{F}^-]$  en una disolución saturada de  $\text{CaF}_2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

- a)  $2,1 \cdot 10^{-4}$
- b)  $3,4 \cdot 10^{-4}$
- c)  $4,3 \cdot 10^{-4}$
- d)  $6,8 \cdot 10^{-4}$

---

30.- Durante la valoración de una base débil con un ácido fuerte, se debería usar un indicador que cambie de color en la región de pH...

- a) ácida.
- b) básica.
- c) de la disolución reguladora.
- d) neutra.

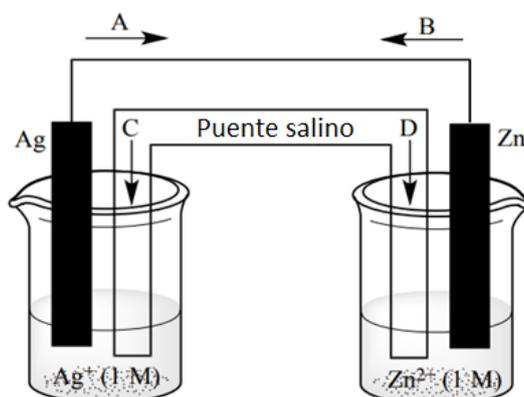
---

31.- ¿Cuál es el pH mínimo al que comienza a precipitar el hidróxido de cobalto (II) de una disolución de  $\text{Co}^{2+}$   $0,02 \text{ M}$ ? Datos:  $K_{sp}$  hidróxido de cobalto (II) =  $2,0 \cdot 10^{-16}$

- a) 5,8
  - b) 6,2
  - c) 7,0
  - d) 7,8
-



- 32.- En la celda galvánica (también llamada voltaica) de la figura de abajo, ¿cuál flecha indica el flujo de electrones espontáneo? Datos:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76 \text{ V}$ .



- a) A  
b) B  
c) C  
d) D

- 33.- ¿Qué cantidad de  $\text{Cl}_2$  (g) se produce por electrolisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl, si se utiliza una corriente de 2,0 A de intensidad durante 8,0 horas?

- a) 0,149 mol  
b) 0,298 mol  
c) 0,596 mol  
d) 0,894 mol

- 34.- Para la siguiente celda electroquímica:



Si los potenciales normales de electrodo son  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,676 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,440 \text{ V}$ , el potencial de la célula es:

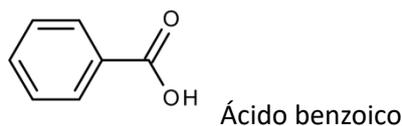
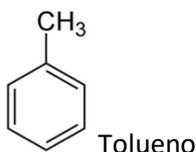
- a) -1,236 V  
b) 1,248 V  
c) 1,236 V  
d) 0,014 V

35.- ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en una celda galvánica en condiciones estándar, es cierta?

- a)  $\Delta_r G^\circ$  y  $E^\circ$  son positivos y  $K_{eq}$  es mayor que 1.
- b)  $\Delta_r G^\circ$  es negativo,  $E^\circ$  positivo y  $K_{eq}$  es mayor que 1.
- c)  $\Delta_r G^\circ$  es positivo,  $E^\circ$  negativo y  $K_{eq}$  es menor que 1.
- d)  $\Delta_r G^\circ$  y  $E^\circ$  son negativos y  $K_{eq}$  es menor que 1.

36.- ¿Cuántos moles de electrones se deben eliminar de cada mol de tolueno,  $C_6H_5CH_3$ , cuando este es oxidado al ácido benzoico,  $C_6H_5COOH$ ?

Nota:

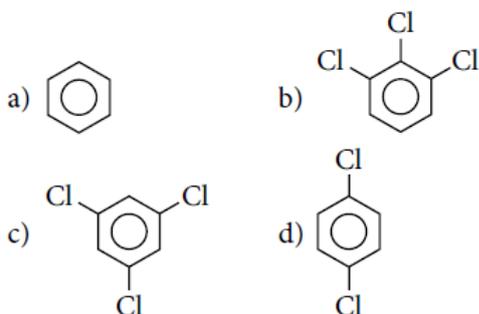


- a) 1
- b) 2
- c) 4
- d) 6

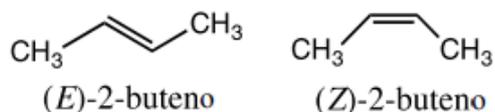
37.- ¿Cuántos isómeros estructurales de fórmula molecular  $C_8H_{10}$  contienen un anillo bencénico?

- a) 2
- b) 3
- c) 4
- d) 5

38.- ¿Cuál de las siguientes sustancias tendrá un momento dipolar mayor?



39.- Dados el (*E*)-2-buteno y el (*Z*)-2-buteno (mostrados en la figura), y sabiendo que cada uno de ellos reacciona con Br<sub>2</sub> para formar compuestos con la fórmula C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, ¿cuál es la relación entre los productos?



- a) Isómeros estructurales.
- b) Enantiómeros.
- c) Diastereoisómeros.
- d) Idénticos.

40.- ¿Qué tipo de compuesto se forma por oxidación suave del 2-pentanol?

- a) Un ácido.
- b) Un aldehído.
- c) Un éster.
- d) Una cetona.

41.- ¿Qué compuesto tiene una mayor presión de vapor a 25 °C?

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>
- c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- d) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH

42.- ¿Qué método para caracterizar compuestos orgánicos se basa en la vibración molecular?

- a) Espectroscopia Infrarroja (IR).
- b) Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)
- c) Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-visible).
- d) Difracción de Rayos X (R-X).

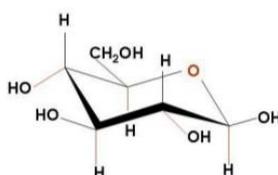
43.- En el proceso radiactivo  ${}_{92}^{232}\text{X} \rightarrow {}_{89}^{220}\text{Y}$ , ¿cuántas partículas  $\alpha$  y  $\beta$  son expulsadas?

- a) 5  $\alpha$  y 5  $\beta$
- b) 3  $\alpha$  y 3  $\beta$
- c) 3  $\alpha$  y 5  $\beta$
- d) 5  $\alpha$  y 3  $\beta$

44.- ¿Cuál de las siguientes opciones es correcta?

- a) Todos los aminoácidos proteicos son ópticamente activos.
- b) Todos los aminoácidos proteicos excepto la glicina son ópticamente activos.
- c) Todos los aminoácidos proteicos excepto la glicina y el ácido glutámico son ópticamente activos.
- d) Todos los aminoácidos proteicos excepto la glicina, el ácido glutámico y la lisina son ópticamente activos.

45.- El siguiente glúcido es:

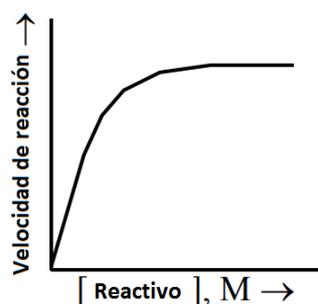


- a) una aldohexosa.
- b) una cetohehexosa.
- c) una  $\alpha$ -furanosa.
- d) una  $\alpha$ -piranosa.

46.- Una muestra de hidrógeno difunde a través de la pared porosa de un recipiente con una velocidad cinco veces mayor que un gas desconocido. Calcule la masa molecular del gas desconocido.

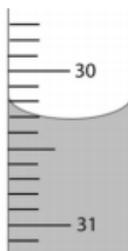
- a) 25 u
- b) 50 u
- c) 100 u
- d) 250 u

47.- La mayoría de las reacciones catalizadas heterogéneamente siguen el perfil mostrado en la gráfica. ¿Por qué la velocidad de reacción tiende a un valor constante?



- a) Porque el reactivo se han consumido en la reacción.
- b) Porque la reacción inversa se vuelve dominante.
- c) Porque el catalizador se descompone a medida que avanza la reacción.
- d) Porque los sitios activos en el catalizador tienden a estar ocupados.

48.- ¿Cuál es la lectura de la bureta mostrada en la figura?



- a) 30,20 mL
- b) 30,25 mL
- c) 30,30 mL
- d) 31,75 mL

### HOJA DE RESPUESTAS

Marque con una cruz (X) la casilla correspondiente a la respuesta correcta.

Nº	a	b	c	d
1		X		
2			X	
3				X
4	X			
5	X			
6		X		
7	X			
8	X			
9				X
10		X		
11			X	
12				X
13			X	
14			X	
15		X		
16				X

Nº	a	b	c	d
17			X	
18		X		
19			X	
20		X		
21	X			
22			X	
23				X
24			X	
25	X			
26				X
27				X
28	X			
29	X			
30	X			
31			X	
32		X		

Nº	a	b	c	d
33		X		
34		X		
35		X		
36				X
37			X	
38		X		
39			X	
40				X
41		X		
42	X			
43		X		
44		X		
45	X			
46		X		
47				X
48			X	