

OPCIÓN GENERAL.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- A partir de los siguientes datos:

Molécula	Enlaces	$\Delta H_{\text{enlace}} \text{ (KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
H ₂	H – H	– 436
O ₂	O = O	– 496
H ₂ O	O – H	– 463

Estima la entalpía estándar de formación de la molécula de agua.

PROBLEMA 1.- Para la neutralización exacta de 5 mL de una disolución acuosa de amoníaco NH₃ (ac), de uso doméstico ($d = 0,97 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) se necesitan 8 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl (ac), 1,5 M. Calcula el % en masa de amoníaco en la disolución acuosa de uso doméstico y el pH de la citada disolución.

DATOS: $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: 4,2 %; pH = 11,82.

CUESTIÓN 3.- La reacción de disociación del N₂O₄ (g) (incolore) para dar NO₂ (g) (marrón - amarillento) es endotérmica. En un erlenmeyer provisto de un cierre hermético se tiene una mezcla en equilibrio, a 25 °C, de los dos óxidos de nitrógeno, NO₂ (g) y N₂O₄ (g).

- Escribe la ecuación química que representa el equilibrio entre los dos óxidos de nitrógeno.
- Indica y explica los cambios de color que se observan cuando el erlenmeyer se sumerge en agua a 0 °C.

CUESTIÓN 4.- A) Utilizando la correspondiente configuración electrónica, indica, de forma razonada, el período y grupo de la tabla periódica a los que pertenecen el elemento X ($Z = 34$). Escribe la configuración electrónica de la especie X²⁻.

B) Deduce el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas:

F₃B (geometría) F – B – F (ángulo = 120°) NH₃ (geometría) H – N – H (ángulo = 107°)

PROBLEMA 2.- A) ¿Se producirá reacción química al añadir una disolución acuosa de Br₂ a una disolución acuosa de KI? Justifica la respuesta. En caso afirmativo, indica y escribe las semirreacciones y la reacción global que se producen. Todas las disoluciones se encuentran en estado estándar.

DATOS: $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,065 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$.

B) Para la reacción química que se produce entre 2-propanol y Cr₂O₇²⁻, en medio ácido, escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico. Indica el tipo de reacción química que se produce.

Resultado: a) Si; b) CH₃ – CO – CH₃, oxidación.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 100 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,2 moles de H₂ (g) y 0,2 moles de Cl₂ (g). Se eleva la temperatura de la mezcla hasta 2.400 K, alcanzándose el equilibrio: H₂ (g) + Cl₂ (g) ⇌ 2 HCl (g), siendo el valor de su K_c = 100. Calcula:

- La presión total de la mezcla gaseosa en el equilibrio y el tanto por ciento de Cl₂ (g) que se convertirá en HCl (g).
- El valor de K_p para el equilibrio a 2.400 K.

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

Resultado: a) P = 0,787 atm; 16,5 %; b) K_p = 100.

PROBLEMA 2.- Se desea realizar la electrolisis de 500 mL de una disolución acuosa 0,4 M de CuSO₄. Para ello se dispone de un electrodo de Cu (s) (cátodo) y otro de Pt (s) (ánodo), así como del resto de material necesario para realizar la electrolisis.

- Dibuja un esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis. Indica el polo negativo, el polo positivo del dispositivo y el flujo de electrones durante la electrolisis. Indica la reacción que tiene lugar en el electrodo de Cu (s).

- b) Calcula los gramos de Cu^{2+} (ac) que quedan en los 500 mL de disolución después de pasar una corriente de 2,68 A durante 50 minutos.

DATOS: $F = 96.485 \text{ C}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Resultado: b) 10,05 s Cu.

CUESTIÓN 1.- Dibuja un esquema del dispositivo experimental necesario para realizar una valoración ácido-base, indicando el nombre del material de laboratorio utilizado.

CUESTIÓN 2.- A) Escribe el valor de los números cuánticos n , l y m_l , para los orbitales de la subcapa 3d. Indica, de forma razonada, el número máximo de electrones que pueden ocupar la citada subcapa.
B) Las energías de red del LiF y KF son -1.046 y $-826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Justifica la diferencia entre estos valores de las energías de red, si ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina. Indica de forma razonada el compuesto que presentará el valor más elevado del punto de fusión normal.

CUESTIÓN 3.- A) Calcula la entalpía estándar de la reacción:

$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, a partir de los siguientes datos:

ΔH° [combustión $\text{CH}_4(\text{g})$] = $-890,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH° [combustión $\text{CO}(\text{g})$] = $-283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B) Escribe las formulas semidesarrolladas y nombra los isómeros geométricos del compuesto 2,3-dicloro-2-buteno.

OPCIÓN ESPECÍFICA.

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del NO (g) y del $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ son $90,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $81,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La combustión en condiciones estándar del NO (g) para dar $\text{NO}_2(\text{g})$ desprende $56,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de NO (g). A partir de estos datos, calcula la variación de entalpía, en condiciones estándar, de la reacción: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{NO}(\text{g})$

Resultado: $\Delta H_r^\circ = 155,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Para su utilización como material, el aluminio se protege de la corrosión mediante pasivado. Este proceso consiste en la oxidación del metal hasta óxido de aluminio, Al_2O_3 , con disolución acuosa de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en medio ácido sulfúrico, H_2SO_4 , reacción en la que se forma Cr^{3+} (ac):

- Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar. Indica la especie que actúa como oxidante.
- Calcula el volumen de disolución acuosa de agente oxidante del 15 % en masa y densidad $1,124 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, que se necesita para oxidar 0,5 Kg de aluminio.

DATOS: $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$; $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $V = 20,2 \text{ L}$.

CUESTIÓN 1.- En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución acuosa de cloruro de sodio, NaCl, a la que se añaden gotas de disolución acuosa de nitrato de plata, AgNO_3 , hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escribe la fórmula química del compuesto que precipita. Se añade a continuación gota a gota disolución acuosa de amoníaco. Indica y explica el cambio que se observa.

CUESTIÓN 2.- A) A partir de las siguientes configuraciones electrónicas:

$X^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y $Y^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$, escribe las configuraciones electrónicas de los átomos neutros de los que proceden estos iones. Indica el grupo período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. Indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más bajo de la primera energía de ionización.

B) Los valores de electronegatividad en la escala de Pauling de los átomos C, H y N son 2,5, 2,1 y 3, respectivamente. A partir de estos datos, deduce el carácter polar o no polar de la molécula HCN, que presenta una geometría molecular lineal.

CUESTIÓN 3.- A) Para preparar una disolución acuosa ácida utilizaría como soluto:

- $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{s})$;
- $\text{KNO}_3(\text{s})$;
- $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$.

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

B) Nombra y escribe las fórmulas semidesarrolladas de los reactivos utilizados en la obtención de acetato de etilo.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 1 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introduce carbono sólido y 0,1 moles de agua. Se eleva la temperatura del recipiente hasta 800 °C, alcanzándose el equilibrio: $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, cuya $K_p = 14,1$. Calcula:

- Los valores de las presiones parciales, en el equilibrio, de $H_2O(g)$, $CO(g)$ y $H_2(g)$ a 800 °C.
- La cantidad mínima, en gramos, de carbono sólido que hay que introducir en el recipiente para que se alcance el equilibrio en esas condiciones.

DATOS: $A_r(C) = 12$ u; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Resultado: a) $P(H_2O) = 26,4 \text{ atm}$; $P(CO) = P(H_2) = 61,6 \text{ atm}$; b) $0,84 \text{ g C}$.

PROBLEMA 2.- a) Calcula el volumen de disolución acuosa de amoníaco, NH_3 , 0,15 M que tiene el mismo número de moles de OH^- (ac) que 500 mL de disolución acuosa de NaOH 0,2 M.

- Calcula el pH de la disolución de NH_3 (ac).

DATOS: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: a) $V = 60,6 \text{ L}$; b) $pH = 11,22$.

CUESTIÓN 1.- En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de $KMnO_4(s)$ y se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indica y justifica la observación realizada. A continuación se añaden en el mismo tubo 5 mL de agua, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indica y justifica la coloración que presenta cada una de las fases.

CUESTIÓN 2.- A) Indica, de manera razonada, el número máximo de electrones desapareado que presentan los siguientes átomos: a) Fe ($Z = 26$); b) Sb ($Z = 51$).

B) Para una reacción química $\Delta H = -32,0 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -98,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Calcula la temperatura a partir de la cual la reacción no será espontánea.

CUESTIÓN 3.- A) La pila voltaica representada por el esquema:

$Pt(s) | H_2(g, 1 \text{ atm}) | H^+(ac, 1 \text{ M}) || Cu^{2+}(ac, 1 \text{ M}) | Cu(s)$, tiene un potencial estándar de pila de 0,33 V. Escribe la reacción química que tiene lugar en el cátodo, indicando si se trata de una reacción de oxidación o reducción, y calcula el potencial estándar de reducción asociado a esa reacción.

B) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

- Éter dimetílico;
- Acetona;
- Etilamina;
- 4,4-dimetil-1-hexino.

OPCIÓN GENERAL.

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- A partir de los siguientes datos:

Molécula	Enlaces	$\Delta H_{\text{enlace}} \text{ (KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
H_2	H – H	– 436
O_2	O = O	– 496
H_2O	O – H	– 463

Estima la entalpía estándar de formación de la molécula de agua.

Solución:

Las entalpías que se dan corresponden a roturas y formación de enlaces entre átomos.

La ecuación correspondiente a la reacción de formación del agua es: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, en la que se rompe un enlace H – H, un doble enlace O = O y se forman 2 enlaces O – H. Luego, de la expresión: $\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{\text{enlaces rotos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{\text{enlaces formados}} = \Delta H^\circ_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{O=O}} - 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{O-H}}$, y sustituyendo valores y operando resulta para la entalpía estándar de formación de la molécula de agua:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -436 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{1}{2} \cdot (-496) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-463) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -242 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: $\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -242 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Para la neutralización exacta de 5 mL de una disolución acuosa de amoníaco NH_3 (ac), de uso doméstico ($d = 0,97 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) se necesitan 8 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl (ac), 1,5 M. Calcula el % en masa de amoníaco en la disolución acuosa de uso doméstico y el pH de la citada disolución.

DATOS: $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

Los moles de ácido clorhídrico que se emplean en la neutralización son:

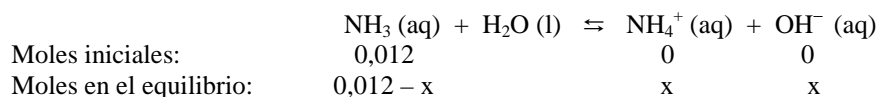
$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 1,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,008 \text{ L} = 0,012 \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la reacción de neutralización 1 a 1, estos son también los moles de amoníaco presentes en su disolución, a

los que corresponden la masa: $0,012 \text{ moles} \cdot \frac{17 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,204 \text{ g NH}_3$.

La masa de la disolución de amoníaco es: $m(\text{NH}_3) = d \cdot V = 0,97 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 5 \text{ mL} = 4,85 \text{ g}$.

El tanto por ciento en masa de amoníaco en la disolución es: $\% = \frac{0,204 \text{ g NH}_3}{4,85 \text{ g disolución}} \cdot 100 = 4,2 \%$.

El amoníaco, en disolución acuosa, por ser una base débil se encuentra parcialmente ionizada, y siendo x los moles en que se disocia en sus iones, los moles al inicio y en el equilibrio son:



La concentración de las distintas especies en el equilibrio es: $[\text{NH}_3] = \frac{0,012 - x \text{ moles}}{0,005 \text{ L}}$;

$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \frac{x \text{ moles}}{0,005 \text{ L}}$, y llevándolas a la constante básica del amoníaco, despreciando x en

el denominador y resolviendo, se obtiene su valor:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\left(\frac{x}{0,005}\right)^2}{\frac{0,012 - x}{0,005}} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,012 \cdot 0,005} = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ moles,}$$

siendo la concentración de iones hidróxidos $[OH^-] = \frac{3,28 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,005 \text{ L}} = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

Esta concentración de iones OH^- permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma: $pOH = -\log [OH^-] = -\log 6,56 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 6,56 = 3 - 0,82 = 2,18$, y el pH: $pH = 14 - pOH = 14 - 2,18 = 11,82$.

Resultado: 4,2 %; pH = 11,82.

CUESTIÓN 3.- A) ¿Se producirá reacción química al añadir una disolución acuosa de Br_2 a una disolución acuosa de KI? Justifica la respuesta. En caso afirmativo, indica y escribe las semirreacciones y la reacción global que se producen. Todas las disoluciones se encuentran en estado estándar.

DATOS: $E^\circ (Br_2/Br^-) = 1,065 \text{ V}$; $E^\circ (I_2/I^-) = 0,535 \text{ V}$.

B) Para la reacción química que se produce entre 2-propanol y $Cr_2O_7^{2-}$, en medio ácido, escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico. Indica el tipo de reacción química que se produce.

Solución:

a) Para que una reacción redox se produzca ha de cumplirse que, la forma reducida del par de potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, reduzca a la forma oxidada del par de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo.

Por ser el potencial estándar de reducción del par (I_2/I^-) menos positivo que el del par (Br_2/Br^-) , se produce la reacción, siendo las semirreacciones que se producen:

Semirreacción de oxidación: $2 I^- - 2 e^- \rightarrow I_2$.

Semirreacción de reducción: $Br_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$.

Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y aparece la ecuación iónica:

$2 I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2 Br^-$.

b) La fórmula semidesarrollada del producto orgánico es: $CH_3 - CO - CH_3$ (Propanona). Se ha producido una reacción de oxidación de un alcohol secundario.

Resultado: a) Si; b) $CH_3 - CO - CH_3$, oxidación.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 100 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,2 moles de H_2 (g) y 0,2 moles de Cl_2 (g). Se eleva la temperatura de la mezcla hasta 2.400 K, alcanzándose el equilibrio: H_2 (g) + Cl_2 (g) \rightleftharpoons 2 HCl (g), siendo el valor de su $K_c = 100$. Calcula:

a) La presión total de la mezcla gaseosa en el equilibrio y el tanto por ciento de Cl_2 (g) que se convertirá en HCl (g).

b) El valor de K_p para el equilibrio a 2.400 K.

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

Solución:

a) Al ser el volumen del reactor 1 L, la concentración de las sustancias coinciden con sus moles.

Lo moles de cada sustancia antes y en el equilibrio son, suponiendo que de I_2 e H_2 reaccionan "x" moles:

	H_2 (g)	+ Cl_2 (g)	\rightleftharpoons	2 HCl (g)
Moles iniciales:	0,2	0,2		0
Moles en el equilibrio:	$0,2 - x$	$0,2 - x$		$2 \cdot x$

La concentración en el equilibrio de cada sustancia es:

$$[H_2] = [Cl_2] = \frac{(0,2-x) \text{ moles}}{100 L} \quad [HCl] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{100 L}$$

Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2] \cdot [Cl_2]} \Rightarrow 100 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{100}\right)^2 M^2}{\left(\frac{0,2-x}{100}\right)^2 M^2} \Rightarrow 96 \cdot x^2 - 40 \cdot x + 4 = 0. \text{ Resolviendo esta}$$

ecuación se obtiene como solución correcta el valor $x = 0,167$ moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio: $n(Cl_2) = n(H_2) = 0,033$ moles; $n(HCl) = 0,334$ moles.

Los moles totales en el equilibrio son: $0,033 + 0,033 + 0,334 = 0,4$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, previo despeje de la presión, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale el valor:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2.400 K}{100 L} = 0,787 \text{ atm.}$$

$$\text{El porcentaje de cloro que reacciona es: } \% = \frac{0,033}{0,2} \cdot 100 = 16, \%$$

b) La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 2 = 0$, siendo el valor de $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c = 100$.

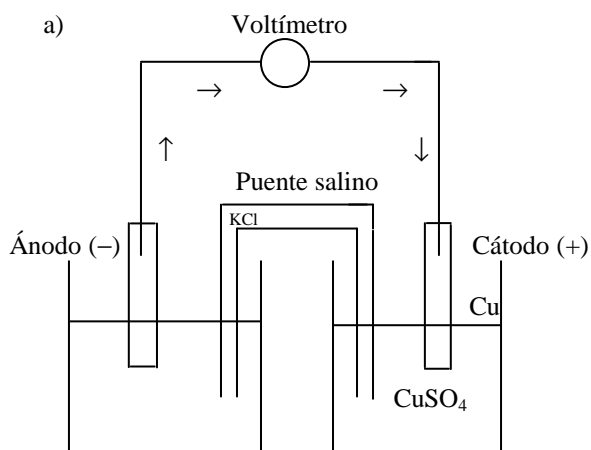
Resultado: a) P = 0,787 atm; 16,5 %; b) K_p = 100.

PROBLEMA 2.- Se desea realizar la electrolisis de 500 mL de una disolución acuosa 0,4 M de $CuSO_4$. Para ello se dispone de un electrodo de Cu (s) (cátodo) y otro de Pt (s) (ánodo), así como del resto de material necesario para realizar la electrolisis.

- Dibuja un esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis. Indica el polo negativo, el polo positivo del dispositivo y el flujo de electrones durante la electrolisis. Indica la reacción que tiene lugar en el electrodo de Cu (s).
- Calcula los gramos de Cu^{2+} (ac) que quedan en los 500 mL de disolución después de pasar una corriente de 2,68 A durante 50 minutos.

DATOS: $F = 96.485 C$; $A_r(Cu) = 63,5 u$.

Solución:



En el electrodo de cobre se produce la semirreacción: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$.

b) El sulfato de cobre es una sal completamente ionizada en disolución, siendo los moles de cobre al inicio de la reacción: $n(CuSO_4) = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 L = 0,2 \text{ moles}$, a los que corresponden los gramos: $0,2 \text{ moles} \cdot \frac{63,5 g}{1 mol} = 12,7 g$.

La masa de cobre que se deposita en la electrolisis es:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,5 \text{ g} \cdot 2,68 \text{ A} \cdot 50 \cdot 60 \text{ s}}{2 \cdot 96.485 \text{ C}} = 2,65 \text{ g de Cu, luego, en disolución quedan } 12,7 - 2,65 = 10,05 \text{ g.}$$

Resultado: b) 10,05 s Cu.

CUESTIÓN 2.- A) Escribe el valor de los números cuánticos n , l y m_l , para los orbitales de la subcapa 3d. Indica, de forma razonada, el número máximo de electrones que pueden ocupar la citada subcapa.

B) Las energías de red del LiF y KF son -1.046 y $-826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Justifica la diferencia entre estos valores de las energías de red, si ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina. Indica de forma razonada el compuesto que presentará el valor más elevado del punto de fusión normal.

Solución:

A) Los números cuánticos correspondientes a los orbitales de la capa o nivel de energía 3d son: Principal $n = 3$; orbital o del momento angular $l = 2$; magnético $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

Como en cada orbital solo puede albergar 2 electrones con espines no paralelos, es claro que en los 5 orbitales 3d solo pueden haber un máximo de 10 electrones.

B) La energía de red de un compuesto iónico, en valor absoluto, es directamente proporcional a la carga de los iones e inversamente proporcional a la distancia entre sus núcleos, luego, analizando estas variables en los iones se explica la diferencia de valor de la energía para cada compuesto.

Los cationes litio y potasio, Li^+ y K^+ poseen carga + 1 y al encontrarse ambos en el mismo grupo pero períodos diferentes, el litio en el 2º y el potasio en el 4º, es obvio que el radio del catión K^+ es mayor que el del catión Li^+ . Además, al ser el anión el mismo para ambos compuestos, su influencia en el valor de la energía de red de los compuestos LiF y KF es la misma, dependiendo su valor exclusivamente de la distancia entre los núcleos de los iones de cada compuesto, luego, con lo expuesto se justifica la diferencia entre los valores de la energía de red de los compuestos.

Como un compuesto iónico es tanto más estable cuanto más negativo es el valor de su energía de red, o cuanto mayor es el valor absoluto de la misma, se comprende que haya que comunicar más energía a uno que a otro para fundirlo, por lo que el que posee un punto de fusión más elevado es el LiF, el más estable.

OPCIÓN ESPECÍFICA.

OPCIÓN A

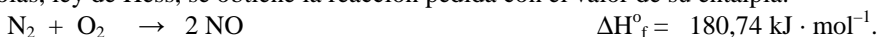
PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del NO (g) y del N_2O (g) son $90,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $81,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La combustión en condiciones estándar del NO (g) para dar NO_2 (g) desprende $56,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de NO (g). A partir de estos datos, calcula la variación de entalpía, en condiciones estándar, de la reacción: N_2O (g) + NO_2 (g) \rightarrow 3 NO (g)

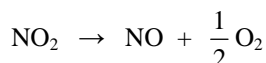
Solución:

Las reacciones de formación del NO, N_2O y de combustión del NO con sus respectivas entalpías son:

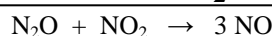


Multiplicando la ecuación de formación del NO por 2, incluida su entalpía, e invirtiendo las ecuaciones de formación del NO_2 y de combustión del NO, cambiando el signo a sus entalpías, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la reacción pedida con el valor de su entalpía:





$$\Delta H_c^\circ = 56,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_r^\circ = 155,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Resultado: } \Delta H_r^\circ = 155,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

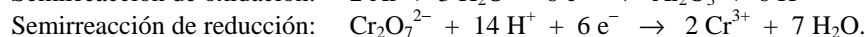
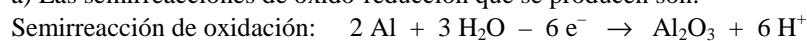
PROBLEMA 2.- Para su utilización como material, el aluminio se protege de la corrosión mediante pasivado. Este proceso consiste en la oxidación del metal hasta óxido de aluminio, Al_2O_3 , con disolución acuosa de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en medio ácido sulfúrico, H_2SO_4 , reacción en la que se forma Cr^{3+} (ac):

- Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar. Indica la especie que actúa como oxidante.
- Calcula el volumen de disolución acuosa de agente oxidante del 15 % en masa y densidad $1,124 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, que se necesita para oxidar 0,5 Kg de aluminio.

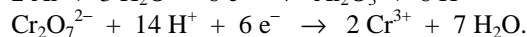
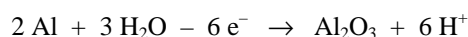
DATOS: $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$; $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Al intercambiarse el mismo número de electrones ambas semirreacciones, se suman para eliminarlos y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Al sumarse las dos ecuaciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada: $2 \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, que completándola y llevando a ella los coeficientes que aparecen en ésta, se obtiene la ecuación correspondiente a la reacción química que se produce.

El agente oxidante es el que provoca la oxidación de otro, en este caso el dicromato de potasio.

b) La masa de aluminio se pasa a moles, después, según la estequiometría de la reacción, se determinan los moles de dicromato que se necesitan y seguidamente se pasan los moles de dicromato a

gramos: $500 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \text{ moles Al}} \cdot \frac{294,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2.724,1 \text{ g}$. Al ser estos gramos el 15

% de la masa de la disolución, se utilizan para obtener los gramos de la disolución que hay que emplear, y de ellos y la densidad de la disolución, el volumen necesario para oxidar el aluminio que se emplea.

$$2.724,1 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{12 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,124 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{1.000 \text{ mL disolución}} = 20,2 \text{ L}$$

Resultado: a) V = 20,2 L.

CUESTIÓN 3.- A) Para preparar una disolución acuosa ácida utilizaría como soluto:

a) NaCH_3COO (s); b) KNO_3 (s); c) NH_4Cl (s). Justifica la respuesta.

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

B) Nombra y escribe las fórmulas semidesarrolladas de los reactivos utilizados en la obtención de acetato de etilo.

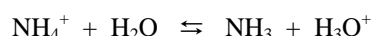
Solución:

A) Para obtener una disolución ácida hay que tomar la sal en la que uno de sus iones sufra hidrólisis y que en ella se produzcan iones oxonios, H_3O^+ .

Se descarta la sal KNO_3 por ser sus iones K^+ y NO_3^- el ácido y base conjugados muy débiles de la base NaOH y ácido HNO_3 muy fuertes, y por ello, no sufren hidrólisis.

La sal acetato de sodio también se descarta debido a que al igual que en el apartado anterior, el catión Na^+ no sufre hidrólisis y si el catión CH_3COO^- , pero con formación de iones hidróxidos, OH^- , que daría una disolución básica. En efecto: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$.

Solo queda la sal NH_4Cl , cuyo catión NH_4^+ sufre hidrólisis con producción de iones oxonios, H_3O^+ , que proporciona a la disolución un carácter ácido. La ecuación de la hidrólisis del catión es:



B) La fórmula semidesarrollada de los reactivos y producto son:

Ácido acético: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; Etanol: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$;

Acetato de etilo: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 1 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introduce carbono sólido y 0,1 moles de agua. Se eleva la temperatura del recipiente hasta 800 °C, alcanzándose el equilibrio: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, cuya $K_p = 14,1$. Calcula:

a) Los valores de las presiones parciales, en el equilibrio, de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$ a 800 °C.

b) La cantidad mínima, en gramos, de carbono sólido que hay que introducir en el recipiente para que se alcance el equilibrio en esas condiciones.

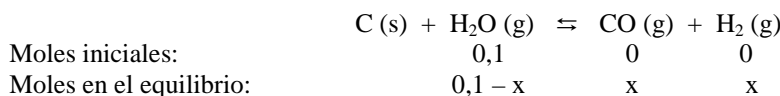
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_c : $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles gaseosos entre los productos y los reactivos, en este caso, $\Delta n = 1$, por lo

$$\text{que } K_c = \frac{14,1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}} = 0,16 \text{ M.}$$

Siendo x los moles de agua que reaccionan y, puesto que el carbono sólido no influye en el equilibrio, los moles de cada sustancia en el equilibrio son:



La concentración de cada especie en el equilibrio, al ser el volumen del reactor 1 L, coincide con el número de moles de cada una: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,1 - x \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{H}_2] = x \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtienen dos valores para x :

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow 0,16 = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x^2 + 0,16 \cdot x - 0,016 = 0. \text{ Una de las soluciones se}$$

desprecia por ser negativa, y queda como valor $x = 0,07$ moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio: $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = 0,07$ moles; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,03$ moles, y llevando estos valores a la ecuación de estado de los gases ideales, previo despeje de la presión, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtiene para la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,03 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{0,1 \text{ L}} = 26,4 \text{ atm};$$

$$P(\text{CO}) = P(\text{H}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,07 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{0,1 \text{ L}} = 61,6 \text{ atm};$$

b) Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 1 y x los moles de agua que reaccionan, esos serán también los moles de carbono que reaccionen, a los que corresponden los gramos:

$$0,07 \text{ moles} \cdot \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,84 \text{ g C, y al pedir la cantidad mínima, esta puede ser } 0,85 \text{ g.}$$

Resultado: a) $P(\text{H}_2\text{O}) = 26,4 \text{ atm}$; $P(\text{CO}) = P(\text{H}_2) = 61,6 \text{ atm}$; b) $0,84 \text{ g C}$.

PROBLEMA 2.- a) Calcula el volumen de disolución acuosa de amoníaco, NH_3 , 0,15 M que tiene el mismo número de moles de OH^- (ac) que 500 mL de disolución acuosa de NaOH 0,2 M.

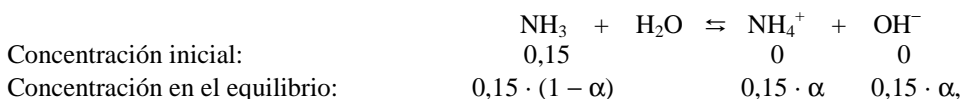
b) Calcula el pH de la disolución de NH_3 (ac).

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) El NaOH es una base fuerte que se encuentra totalmente ionizada en disolución acuosa, siendo los moles de OH^- 2n disolución: $n(\text{OH}^-) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$.

La concentración inicial y en el equilibrio de disociación de las distintas especies, siendo α el grado de disociación del amoniaco (tanto por 1), es:



y llevando estos valores a la constante básica del NH_3 , despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se tiene para α el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,15^2 \cdot \alpha^2}{0,15 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,15}} = 1,1 \cdot 10^{-2}, \text{ por lo que}$$

la concentración de OH^- es: $[\text{OH}^-] = 0,15 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Si el coeficiente de ionización del amoniaco es $1,1 \cdot 10^{-2}$, y los moles de iones OH^- han de ser 0,1, de la expresión: $n(\text{OH}^-) = M \cdot V = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot V = 0,1 \text{ moles}$, de donde el valor de

$$V \text{ es: } V = \frac{0,1 \text{ moles}}{1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 60,6 \text{ L}.$$

b) A la concentración $[\text{OH}^-]$ del apartado anterior, le corresponde un $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,65 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,65 = 3 - 0,22 = 2,78$, y de la expresión $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ se obtiene el valor del pH de la disolución: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,78 = 11,22$.

Resultado: a) V = 60,6 L; b) pH = 11,22.

CUESTIÓN 3.- A) La pila voltaica representada por el esquema:

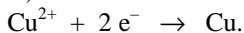
Pt (s) | H_2 (g 1 atm) | H^+ (ac 1 M) || Cu^{2+} (ac 1 M) | Cu (s), tiene un potencial estándar de pila de 0,33 V. Escribe la reacción química que tiene lugar en el cátodo, indicando si se trata de una reacción de oxidación o reducción, y calcula el potencial estándar de reducción asociado a esa reacción.

B) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

a) Éter dimetílico; b) Acetona; c) Etilamina; d) 4,4-dimetil-1-hexino.

Solución:

A) El cátodo es el electrodo de cobre y en él tiene lugar la semirreacción de reducción:



El potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y al ser el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno 0, es decir, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, sustituyendo valores en la expresión anterior y operando, se obtiene el potencial estándar de reducción del par $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, que es el de la semirreacción: $0,33 \text{ V} = E^\circ_{\text{cátodo}} - 0 \text{ V} \Rightarrow E^\circ_{\text{cátodo}} = 0,33 \text{ V}$.

B) a) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$; b) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$; c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$;
d) $\text{CH} \equiv \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.