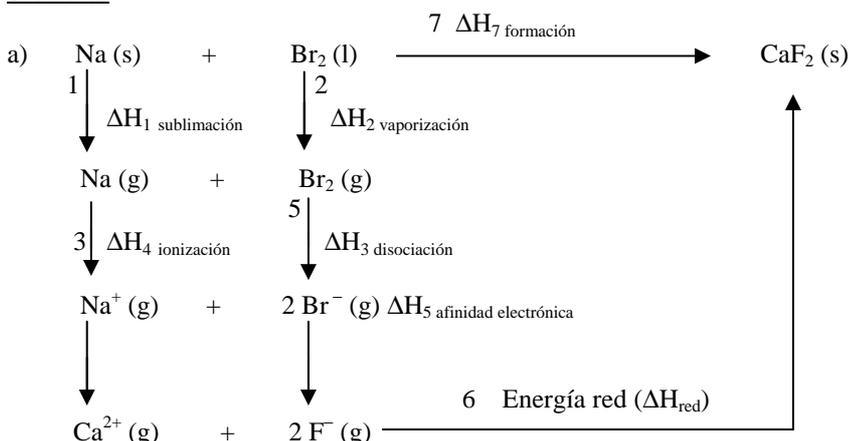


OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Construye el ciclo de Born-Haber para la formación del NaBr(s), a partir de bromo líquido y sodio metálico, y calcula la energía de red (ΔH_{red}) del compuesto, a partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del NaBr(s) [$\Delta H_f(\text{NaBr})$] = - 361,4 kJ mol⁻¹. Entalpía de sublimación del sodio metálico [$\Delta H_s(\text{Na(s)})$] = 107,3 kJ mol⁻¹. Entalpía de vaporización del bromo líquido [$\Delta H_{\text{vap}}(\text{Br}_2(\text{l}))$] = 30,7 kJ mol⁻¹. Entalpía de disociación del Br₂(g) [$\Delta H_{\text{dis}}(\text{Br}_2(\text{g}))$] = 193 kJ mol⁻¹. Energía ionización del Na (g) [$\Delta H_{\text{ion}}(\text{Na(g)})$] = 495,8 kJ mol⁻¹. Afinidad electrónica del Br(g) [$\Delta H_{\text{afinidad}}(\text{Br(g)})$] = - 324,6 kJ mol⁻¹.

Solución:



La energía de red o reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{7f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_{\text{red}} \Rightarrow \Delta H_{\text{red}} = \Delta H_{7f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{red}} = - 361,4 - 107,3 - 30,7 - 193 - 495,8 + 324,6 = - 863,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Resultado: $\Delta H_{\text{red}} = - 863,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

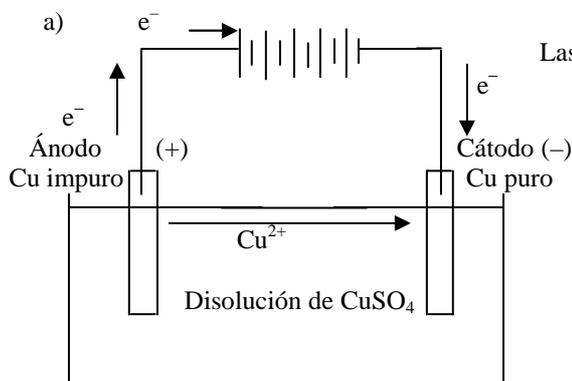
CUESTIÓN 1.- En el proceso de purificación del Cu(s) mediante electrolisis, una lámina de Cu(s) impuro actúa como ánodo de la célula electrolítica y una lámina de Cu(s) de elevada pureza actúa como cátodo. Ambas están sumergidas en una disolución ácida de CuSO₄.

a) Dibuja un esquema de la célula electrolítica, indicando el polo positivo, el polo negativo y el flujo de electrones durante el proceso de electrolisis. Escribe las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

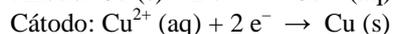
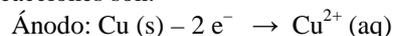
b) Calcula el tiempo que tiene que estar funcionando la célula para que la masa del cátodo aumente en 1,5 g al pasar una corriente de 5 A.

DATOS: Constante Faraday $F = 96485 \text{ C/mol de } e^-$; $A_r(\text{Cu}) = 63,55 \text{ u}$.

Solución:



Las reacciones son:



b) De la expresión de la ley de Faraday se determina la masa de cobre que se deposita en el cátodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{1,5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s}}{63,55 \text{ g} \cdot 5 \text{ A}} = 910,95 \text{ s} = 15,18 \text{ horas.}$$

Resultado: b) 15,18 horas.

PROBLEMA 2.- A) Calcula los moles de CaSO_4 disueltos en 100 mL de una disolución acuosa saturada de la sal a 25 °C.

B) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombra los isómeros geométricos del 1,2-dicloro-1-buteno.

DATO: $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

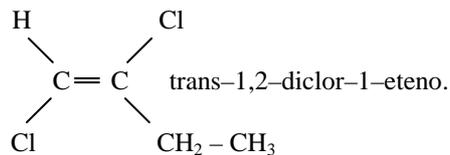
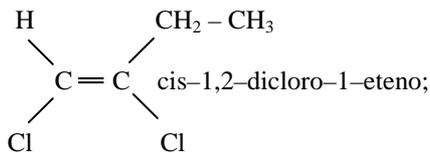
De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S, en moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} es también S.

Del producto de solubilidad: $P_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$, despejando S, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se tiene: $9,1 \cdot 10^{-6} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{9,1 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$.

Los moles de sal disueltos en los 100 mL de disolución son:

$$n(\text{CaSO}_4) = M \cdot V = 0,003 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

B)



Resultado: a) $3 \cdot 10^{-4}$ moles.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Determina si se formará precipitado cuando a 100 mL de agua destilada se añaden 100 mL de disolución acuosa 0,01 M de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , y 10 mg de nitrato de plomo(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sólido. Supón que los volúmenes son aditivos y que el volumen del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sólido puede despreciarse. DATOS: $K_{ps}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \times 10^{-8}$; $A_r(\text{Pb}) = 207,2 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

Las sales se encuentran totalmente ionizadas, y para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución (es la concentración de los iones SO_4^{2-} y Pb^{2+}) y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_{ps} no se producirá precipitación y si es mayor sí.

$$\text{Moles de } \text{Na}_2\text{SO}_4: n = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,001 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2: n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,01 \text{ g} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{331,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ moles.}$$

La concentración de cada una de las sales en la disolución final es:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,005 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{3,02 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

El equilibrio de ionización del PbSO_4 es: $\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico operando:

$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ M} \cdot 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 7,55 \cdot 10^{-7}$ que es mayor que K_{ps} , lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de la disolución que se obtiene al añadir a 20 mL de agua destilada, 20 mL de disolución acuosa 0,01 M de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, y 20 mL de $\text{HCl}(\text{ac})$ 0,01 M. Supón que los volúmenes son aditivos.

Solución:

Los moles de base y ácido que se mezclan son:

Moles $\text{Ba}(\text{OH})_2 = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0002 \text{ moles}$.

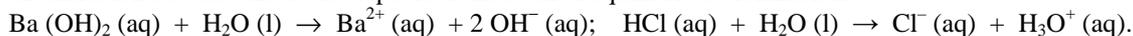
Moles $\text{HCl} = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0002 \text{ moles}$.

La concentración de la base y ácido en las nuevas condiciones son:

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0002 \text{ moles}}{0,06 \text{ L}} = 0,0033 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{HCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0002 \text{ moles}}{0,06 \text{ L}} = 0,0033 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

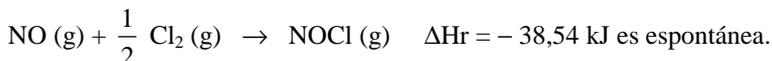
Como tanto la base como el ácido son muy fuertes, se encuentran totalmente ionizados, siendo la concentración de cada una de las especies iónicas en el equilibrio de ionización:



Al producirse el doble de iones OH^{-} que de iones Ba^{2+} su concentración en el equilibrio es el doble que el de la base, es decir, $[\text{OH}^{-}] = 0,0066 \text{ M}$, mientras que la concentración de iones oxonios en el mismo equilibrio es $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 0,0033 \text{ M}$, y al neutralizarse los iones oxonios con los hidróxidos, al ser la concentración de estos el doble que la de aquellos, queda una concentración de iones hidróxidos sin neutralizar de 0,0033 M, siendo el pOH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = -\log 0,0033 = 2,48$, al que corresponde un $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,48 = 11,52$.

Resultado: pH = 11,52.

CUESTIÓN 2.- A) Determina el intervalo de temperaturas (altas o bajas) en el que la reacción:



B) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

b1) 1,3,5-tribromo-2-penteno; b2) Dietilamina; b3) 2-butanol b4) Butanoato de metilo

Solución:

A) Al disminuir la cantidad de gas producida respecto de la de partida se produce un aumento del orden molecular y, por tanto, la variación de entropía es negativa, es decir, $\Delta S < 0$.

Por ser tanto la entalpía como la entropía negativas, para que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$) el valor absoluto de la entalpía ha de ser mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la entropía, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y esto sólo es posible para temperaturas bajas, condición para la que la reacción sea espontánea, mientras que para temperaturas altas, el producto $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$, $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea.

B) b1) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$; b2) $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 - \text{NH}$; b3) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; b4) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$.