

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** Dibuja el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red ( $\Delta H_{red}$ ) del KI(s) a partir de los siguientes datos:

Entalpía estándar de formación del KI(s):  $\Delta H_f(KI) = -327,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Entalpía de sublimación del K (s):  $\Delta H_s K = 89,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

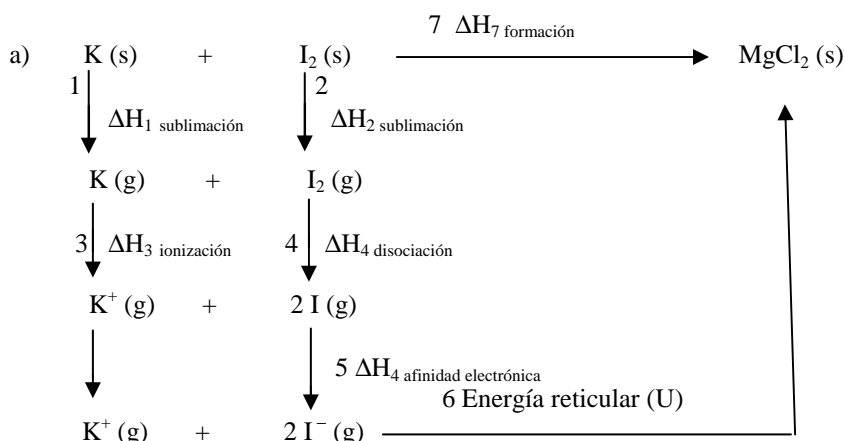
Entalpía de sublimación del I<sub>2</sub> (s):  $\Delta H_s I_2 = 62,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Entalpía de disociación del I<sub>2</sub> (g):  $\Delta H_d I_2 = 151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Primera energía de ionización del K(g):  $\Delta H_i K = 418,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Afinidad electrónica del I (g):  $\Delta H_a I = -295,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

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

$$\Rightarrow U = -327,9 - 89,24 - 62,44 - 418,9 - 151,0 + 295,2 = -98,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Resultado:  $U = -98,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**PROBLEMA 2.-** Experimentalmente se determinó que en 250 mL de una disolución acuosa saturada de carbonato de calcio, CaCO<sub>3</sub>, a 25 °C, hay 1,3 mg de sal disueltos.

a) Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en agua a 25°C.

b) Calcula la concentración máxima de Ca<sup>2+</sup> que puede estar disuelto en una disolución acuosa que presenta una [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = 1,5 · 10<sup>-4</sup> M, a 25 °C.

**DATOS:** Ar (Ca) = 40 u; Ar (C) = 12 u; Ar (O) = 16 u.

Solución:

a) El equilibrio de disociación de la sal CaCO<sub>3</sub> es:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ .

$$\text{La solubilidad del carbonato de calcio es: } [\text{CaCO}_3] = \frac{0,0013 \text{ g}}{\frac{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,250 \text{ L}}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ y}$$

esta es a su vez la concentración de los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup>, siendo el producto de solubilidad de la sal:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2 = (5,2 \cdot 10^{-5})^2 = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

b) Despejando la concentración de iones Ca<sup>2+</sup> del producto de solubilidad, sustituyendo valores y

$$\text{operando, se tiene: } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{2,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2}{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

**Resultado: a)  $K_{ps} = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ; b)  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .**

**CUESTIÓN 2.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de la disolución acuosa resultante de la neutralización exacta de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, con una disolución acuosa de ácido nitroso, HNO<sub>2</sub>.**

**b) Ajusta, por el método del ión-electrón en medio básico, la siguiente ecuación química:**



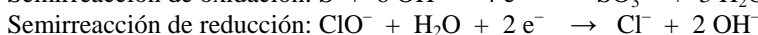
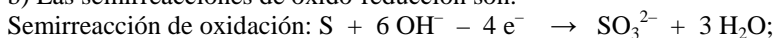
**Dato. K<sub>a</sub> (HNO<sub>2</sub>) = 7,2 · 10<sup>-4</sup>.**

Solución:

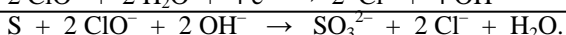
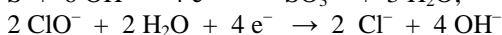
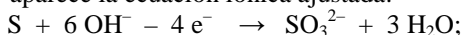
a) La reacción de neutralización es:  $\text{NaOH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  y la sal, en disolución se encuentra totalmente ionizada:  $\text{NaNO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ . Estos iones son el ácido y base conjugados de la base NaOH y el ácido HNO<sub>2</sub>, muy débil el primero, Na<sup>+</sup>, y fuerte el segundo, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que es el único que en disolución se hidroliza:  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ .

El incremento de la concentración de iones OH<sup>-</sup> hace que el pH de la disolución sea superior a 7, es decir, la disolución presenta un carácter básico.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción, se igualan los electrones, que al sumarlas se anulan y aparece la ecuación iónica ajustada:



### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- Se mezclan 7,5 mL de una disolución acuosa de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, de pH = 1,5, con 2,5 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, del 0,8% en masa y densidad igual a 1,05 g mL<sup>-1</sup>. La mezcla se diluye con agua hasta un volumen final de la disolución de 2 L. Calcula el pH de la disolución resultante.**

**DATO: Ar (Cl) = 35,45 u; Ar (H) = 1,01 u.**

Solución:

La concentración de iones oxonios en la disolución de ácido nítrico es:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-2} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Un litro de la disolución de partida de HCl tiene una concentración molar:

$$1,05 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{0,8 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,45 \text{ g HCl}} = 0,23 \text{ M}.$$

Los moles totales de iones oxonios en la disolución final es la suma de dichos iones en sus respectivas disoluciones:

$$\text{Moles HNO}_3 = \text{M} \cdot \text{V} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0075 \text{ L} = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ moles};$$

$$\text{Moles HCl} = \text{M}' \cdot \text{V}' = 0,23 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0025 \text{ L} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles};$$

Los moles totales de iones oxonios son  $2,37 \cdot 10^{-4} + 5,75 \cdot 10^{-4} = 8,12 \cdot 10^{-4}$  moles, que están disueltos en el volumen de 10 mL de disolución, siendo su concentración:

$$\text{M} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{8,12 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,010 \text{ L}} = 8,12 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{ y su pH:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,12 \cdot 10^{-6} = 6 - \log 8,12 = 6 - 0,91 = 5,09.$$

**Resultado: pH = 5,09.**

**CUESTIÓN 1.- Cuando se añade una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a una disolución acuosa ácida que contiene bromo disuelto, Br<sub>2</sub> (ac), se produce una reacción química espontánea. A partir de los valores de los potenciales estándar de reducción, E°(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) = + 1,763 V; E°(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>) = + 1,478 V:**

**a) Indica, de forma razonada, la especie química en disolución que experimenta la reacción de oxidación y la que experimenta la reacción de reducción. Escribe y ajusta por el método del ión-**

electrón la ecuación que representa la reacción química que se produce de forma espontánea. Indica la especie química que actúa como reductor.

b) Calcula el potencial estándar de la reacción global. Nota. Todas las especies en disolución están en condiciones estándar.

Solución:

a) El bromo es la especie química que se oxida al pasar su número de oxidación de 0 a + 7, y el agua oxigenada es la que se reduce al pasar el oxígeno de - 1 a - 2.

Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+$ ;  $E^\circ = - 1,478 \text{ V}$

Semirreacción de reducción:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $E^\circ = 1,763 \text{ V}$ .

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones ganados y perdidos en ambas semirreacciones, y sumándolas para eliminarlos aparece la ecuación iónica ajustada:

$5 \text{H}_2\text{O}_2 + 10 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 10 \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+$ ;

---

$\text{Br}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BrO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$ .

El bromo es la especie química que actúa como reductor.

b) Sumando los potenciales de las semirreacciones, teniendo presente que se ha cambiado el signo al del par  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$  por tratarse de una oxidación, se obtiene el potencial estándar de la reacción:

$E^\circ = - 1,478 \text{ V} + 1,763 \text{ V} = 0,285$ , que al ser positivo indica que la reacción es espontánea.

**CUESTIÓN 2.- Para la valoración de una base fuerte, NaOH(ac), con un ácido fuerte, HCl(ac), propón, de forma razonada, el indicador que utilizaría para identificar el punto de equivalencia y el cambio de color que observaría.**

**Indica el material de laboratorio en el que colocaría el indicador utilizado.**

Indicador	Color en medio ácido	Intervalo de pH y cambio color	Color en medio OH <sup>-</sup>
Rojo de metilo	Rojo	4,8 - 6,0	Amarillo
Tornasol	Rojo	5,0 - 8,0	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	8,2 - 10,0	Rosa

Solución:

El pH de la neutralización igual a 7, pues la sal que se forma no produce reacción de hidrólisis. El indicador que utilizaría es el tornasol, cuyo cambio de color va desde el rojo, en medio ácido, al azul en medio básico.

El indicador lo colocaría en el matraz erlenmeyer.