

FASE GENERAL

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- Una disolución acuosa de ácido acético, CH₃COOH, tiene un pH = 3.

- Calcula la concentración inicial de ácido acético en la disolución.
- Calcula el volumen de disolución acuosa de NaOH 0,1 M necesario para neutralizar, exactamente, 30 mL de la disolución acuosa de ácido acético.

DATOS: K_a (CH₃COOH) = 1,8 · 10⁻⁵.

Solución:

a) Si el pH ha de ser 3, la concentración de protones ha de ser: [H₃O⁺] = 10⁻³, luego, llamando C_o a la concentración inicial de ácido, las concentraciones en el equilibrio de todas las especies son:

Concentraciones en el equilibrio:
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
$$C_o - 0,001 \qquad \qquad \qquad 0,001 \qquad 0,001$$
que llevadas a la constante ácida, despejando C_o y operando, sale para C_o el valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,001 \cdot 0,001}{C_o - 0,001} \Rightarrow C_o = \frac{0,001^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

b) La ecuación de la reacción de neutralización entre el ácido acético y el hidróxido de sodio es: HCl + NaOH → NaCl + H₂O, en la que se observa que un mol de ácido neutraliza un mol de base, por lo que, determinando los moles de ácido acético en los 30 mL de disolución 0,0566 M, se conocen los moles de NaOH que se consumen y de ellos el volumen de disolución de base necesario-

Los moles de CH₃COOH son: n = M · V = 0,0566 moles ~~L~~⁻¹ · 0,030 ~~L~~ = 0,0017 moles de ácido, que son los moles de base que han de haber en el volumen de disolución 0,1 M que se tome.

El volumen de disolución se calcula despejándolo de la definición de molaridad, sustituyendo las variables por sus valores y operando:
$$M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0017 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,017 \text{ L} = 17 \text{ mL.}$$

Resultado: a) [CH₃COOH] = 0,0566 M; b) 17 mL.

CUESTIÓN 4.- a) Para los elementos X (Z = 4) e Y (Z = 8), escribe las configuraciones electrónicas respectivas e indica, de forma razonada, el que presenta el valor más negativo de la afinidad electrónica.

b) Para la molécula CO₂:

b1) Dibuja la estructura de Lewis.

b2) Deduce y dibuja su forma geométrica e indica los ángulos de enlace aproximados de la molécula.

DATOS: C (Z = 6); O (Z = 8).

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos son:

X (Z = 4): 1s² 2s²; Y (Z = 8): 1s² 2s² 2p⁴.

La afinidad electrónica es una propiedad periódica cuyo valor indica la mayor o menor tendencia de un átomo a formar un anión, es decir, mientras más negativa sea (más energía se desprenda en su formación), más fácilmente se formará el anión.

Esta propiedad aumenta a medida que se avanza en un período de izquierda a derecha, y como los dos elementos se encuentran en el 2º período, es el elemento Y el que presenta el valor más negativo de la afinidad electrónica, es decir, el que más fácilmente forma un anión. Ello es así por ser el elemento X un metal alcalinotérreo y poseer una configuración electrónica especialmente estable, mientras que el elemento Y es un no metal cuya estructura electrónica propicia la aceptación de electrones para conseguir la configuración electrónica estable de gas noble, ns² np⁶.

b) Las configuraciones electrónicas de los elementos carbono y oxígeno son:

b1) C (Z = 6): 1s² 2s² 2p²; O (Z = 8): 1s² 2s² 2p⁴.

Al átomo de carbono le faltan 4 electrones (2 pares) para alcanzar configuración electrónica estable del siguiente gas noble, por lo que, comparte con cada oxígeno un par de electrones, quedando cada oxígeno con seis electrones en su capa de valencia, siendo la estructura de Lewis de la molécula:



b2) Para conseguir la menor repulsión ellos, los pares de electrones enlazantes se orientan en el espacio alejándose lo suficiente, adoptando en este caso una disposición lineal que es la geometría que toma la molécula. El ángulo de enlace O — C — O es de 180°.

PROBLEMA 5.- a) Para la reacción en equilibrio: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H^\circ = -904,4 \text{ kJ}$. Explica el efecto que sobre la cantidad de NO (g) en el equilibrio tendrá:

a1) Una disminución de la $[\text{O}_2]$ manteniendo constante el volumen del recipiente.

a2) Transferir la mezcla en equilibrio a un recipiente cuyo volumen es la mitad del volumen del recipiente original, a la misma temperatura.

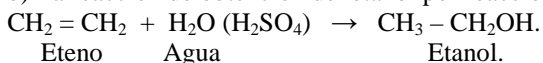
b) Escribe la ecuación química ajustada que representa la obtención de etanol por la adición de agua a eteno en medio sulfúrico. Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de los reactivos y productos que intervienen en la citada reacción.

Solución:

a) a1) Si disminuye la concentración de O_2 , el sistema reacciona consumiendo NO y H_2O para producir NH_3 y O_2 , lo que indica que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

a2) La transferencia equivale a disminuir el volumen del recipiente inicial, y en este supuesto se produce un aumento de la concentración molar de los gases, por lo que aumenta el número de moléculas por unidad de volumen y, en este supuesto, el sistema provoca una reacción entre las moléculas de productos, NO y H_2O , para formar NH_3 y O_2 y conseguir así una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. Es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles de gas.

b) La reacción de obtención del etanol por reacción del eteno con agua es:



OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- A partir de los siguientes valores de potenciales estándar de reducción: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$.

a) De todas las combinaciones posibles tomando dos potenciales estándar de reducción, indica aquella que utilizaría para construir la pila voltaica que presente el valor de potencial estándar de pila más elevado. Justifica la respuesta.

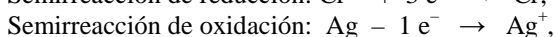
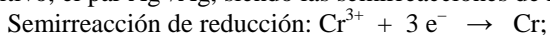
b) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global que ocurre en la pila construida en el apartado a). Indica el ánodo, el cátodo y calcula el potencial estándar de la pila.

Solución:

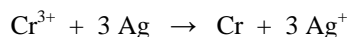
a) Según el valor de los potenciales estándar de reducción, mientras menor sea (más negativo o menos positivo), mayor es el carácter reductor de la forma reducida del par, mientras que a mayor valor (menos negativo o más positivo) del potencial estándar de reducción, mayor es el carácter oxidante de la forma oxidada del par. Luego, tomando el par de menor valor, más negativo, y el de mayor valor, más positivo, se construye la pila con mayor fuerza electromotriz o potencial estándar.

En efecto, tomando los pares Cr^{3+}/Cr y Ag^+/Ag , se construye la pila de mayor potencial estándar.

b) En la pila que se construye, el ánodo lo constituye el par de potencial estándar de reducción más negativo, el par Cr^{3+}/Cr , mientras que el cátodo lo forma el par de potencial estándar de reducción más positivo, el par Ag^+/Ag , siendo las semirreacciones de reducción y oxidación que se producen:



La reacción global, una vez multiplicada por tres la semirreacción de oxidación para igualar los electrones intercambiados, y sumadas, es:



Aplicando la expresión de la determinación del potencial estándar de una pila:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,74) \text{ V} = 1,54 \text{ V}.$$

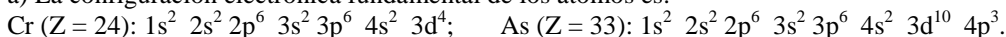
Resultado: b) $E^{\circ}_{\text{pila}} = 1,54 \text{ V}$.

CUESTIÓN 4.- a) Indica, justificando la respuesta, el número de electrones desapareados que presentan en estado fundamental los átomos de Cr (Z = 24) y As (Z = 33).

b) Los valores de los puntos de ebullición normales del cloro, Cl₂, y yodo, I₂, son 239 y 457 K, respectivamente. Explica la diferencia observada en estos valores de los puntos de ebullición normales.

Solución:

a) La configuración electrónica fundamental de los átomos es:



En las configuraciones electrónicas de ambos átomos se observa que sus capas de valencia, los orbitales 3d y 4p, poseen 4 y 3 electrones, respectivamente, y como al comenzar el llenado de un orbital los electrones se van situando uno a uno en los orbitales vacíos, al haber 5 orbitales d y 3 orbitales p, se deduce que en el Cr hay 4 electrones desapareados y en el As 3 electrones desapareados.

b) Ambos elementos están constituidos por moléculas de cloro y de yodo que se unen por débiles fuerzas de Van der Waals de dispersión, las cuáles van incrementándose con el volumen atómico, razón por la que el punto de ebullición del yodo es superior al del cloro.

CUESTIÓN 5.- a) Se dispone de un disolución reguladora de ácido acético, CH₃COOH, y acetato de sodio, CH₃COONa. Escribe y justifica la ecuación química que muestre cómo reacciona esta disolución cuando:

a1) Se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.

a2) Se le añade una pequeña cantidad de base fuerte.

b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

b1) Ácido propanoico;

b2) Trans-2-penteno;

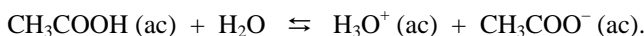
b3) 3-etil-4-metil-1-hexino;

b4) 3-pentanol.

Solución:

a) Al estar formada una disolución reguladora por un ácido débil y su sal, existe en la disolución dos equilibrios, uno debido a la disociación del ácido débil y otro a la disociación total de la sal, y por efecto del ión común, el ión acetato, el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la izquierda, por lo que el ácido acético apenas se disocia y, por ello, la concentración de iones H₃O⁺ es muy pequeña en la disolución.

Luego, la disolución reguladora puede representarse por el equilibrio:

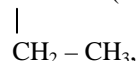
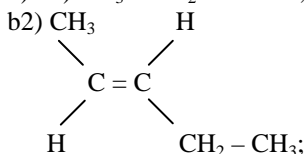


a1) Si se añade una pequeña cantidad de ácido, aumenta la concentración de iones H₃O⁺ y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, por lo que la concentración de [H₃O⁺] apenas sufre variación y, por ello, el pH de la disolución permanece casi invariable.

a2) Si lo que se añade es una pequeña cantidad de base, disminuye la concentración de [H₃O⁺] y el equilibrio se desplaza hacia la derecha para producir iones H₃O⁺ que neutralicen los iones OH⁻ que se han agregado, por lo que la concentración de [H₃O⁺] casi no varía y casi tampoco lo hace el pH.

b) b1) CH₃ - CH₂ - COOH;

b3) CH ≡ C - CH - CH(CH₃) - CH₂ - CH₃



b4) CH₃ - CH₂ - CHOH - CH₂ - CH₃.

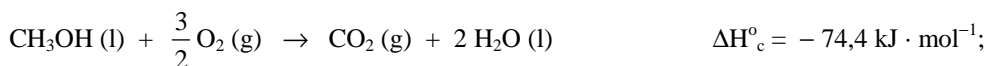
FASE ESPECÍFICA

OPCIÓN A

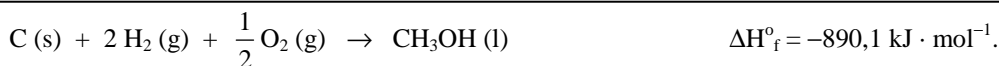
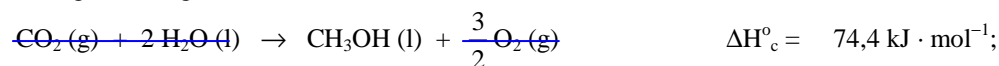
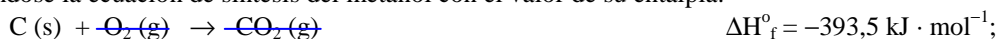
PROBLEMA 1.- Calcula la entalpía estándar de formación del metanol líquido a partir de los siguientes datos: $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}] (\text{l}) = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2] (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{combustión}}^\circ [\text{CH}_3\text{OH}] (\text{l}) = -74,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

Las reacciones de formación del C, H₂ y combustión del CH₃OH con sus entalpías son:



Multiplicando la ecuación de formación del H₂O por 2, incluida su entalpía, e invirtiendo la ecuación de combustión del CH₃OH, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, es la ley de Hess, obteniéndose la ecuación de síntesis del metanol con el valor de su entalpía:



Resultado: $\Delta H_f^\circ = -890,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

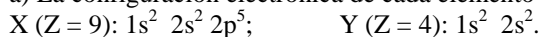
CUESTIÓN 4.- a) Escribe la configuración electrónica de los elementos X (Z = 9) e Y (Z = 4) e indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de esas configuraciones electrónicas indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más bajo del radio atómico.

b) Indica, justificando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NH₄Cl.

DATOS: K_b (NH₃) = 1,8 · 10⁻⁵.

Solución:

a) La configuración electrónica de cada elemento es:



Por ser el número cuántico principal de la capa de valencia de ambos átomos n = 2, ambos elementos se encuentran ubicados en el 2º período, y por ser el número de electrones del orbital 2p, 12 + 5, se sitúa además en el grupo 17, mientras que el elemento Z, con 2 electrones 2s se sitúa en el grupo 2.

Por ser el radio atómico una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período, debido a que el electrón se va situando en el mismo nivel energético, mientras que la carga nuclear aumenta y por ello crece la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo produciendo una contracción del volumen atómico, el elemento con menor radio atómico es el Y, el berilio.

b) La sal NH₄Cl en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada, y sólo el catión NH₄⁺, ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH₃, sufre hidrólisis, pues el anión Cl⁻, base conjugada del ácido muy fuerte HCl, es extremadamente débil y no se hidroliza.

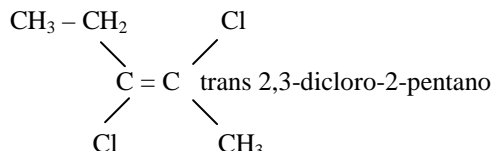
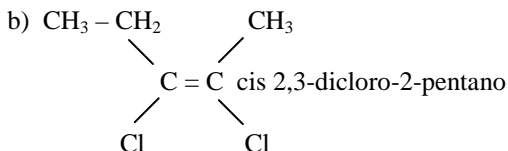
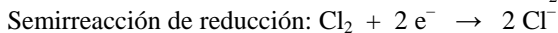
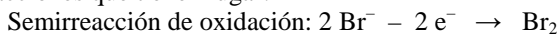
El equilibrio de hidrólisis del catión es: NH₄⁺ (ac) + H₂O ⇌ NH₃ (ac) + H₃O⁺ (ac), en el que se produce el ión oxonio, que es el responsable de proporcionar a la disolución un carácter ácido.

CUESTIÓN 5.- a) Una disolución contiene las siguientes concentraciones: [Br⁻] = 1 M, [Cl₂] = 1 M. Escribe las semirreacciones ajustadas de oxidación y de reducción que tienen lugar en la disolución. DATOS: E° (Br₂/Br⁻) = 1,065 V; E° (Cl₂/Cl⁻) = 1,358 V.

b) Escribe la fórmula semidesarrollada y nombra los isómeros geométricos del 2,3 dicloro-2-penteno.

Solución:

a) La especie reducida del par con menor valor del potencial de reducción estándar actúa reduciendo a la especie oxidada del par con mayor valor del potencial estándar de reducción, siendo las semirreacciones que tienen lugar:

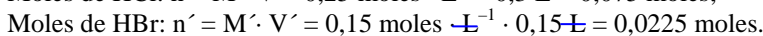
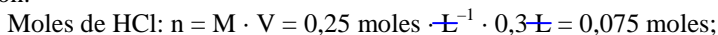


OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se mezclan 300 mL de una disolución acuosa de HCl 0,25 M con 150 mL de una disolución acuosa de HBr 0,15 M y con 250 mL de agua. Calcula el pH de la disolución resultante. Se supone que los volúmenes son aditivos.

Solución:

Al ser los dos ácidos muy fuertes se encuentran totalmente ionizados en disolución acuosa, por lo que, determinando los moles de cada uno de ellos en sus respectivas disoluciones, puede saberse los moles totales de iones H_3O^+ en la disolución obtenida al mezclar ambas disoluciones iniciales, que al dividirlos por el volumen total de la disolución se obtiene la concentración molar y de ella el pH de la disolución.



Los moles totales de H_3O^+ en la disolución formada al mezclar las dos iniciales son $0,075 + 0,0225 = 0,0975$ moles, que al encontrarse en un volumen total de disolución de 450 mL, proporciona a

esta la concentración: $M = \frac{n \text{ moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0975 \text{ moles}}{0,45 \text{ L}} = 0,217 \text{ M}$, siendo el pH de la nueva disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,217 = 0,664.$$

Resultado: pH = 0,664.

CUESTIÓN 2.- La pila que se basa en la reacción química: $\text{Cr (s)} + \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{2+} (\text{ac}) + \text{Zn (s)}$ tiene un potencial de pila estándar $E^\circ_{\text{pila}} = 0,137 \text{ V}$.

a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y calcula el valor del potencial estándar de reducción del par Cr^{2+}/Cr .

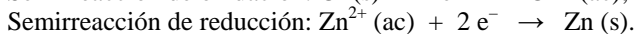
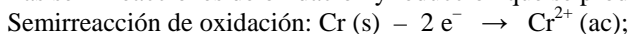
b) Dibuja un esquema de la pila, indica el ánodo, el cátodo y el sentido del flujo de los electrones.

DATOS: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$.

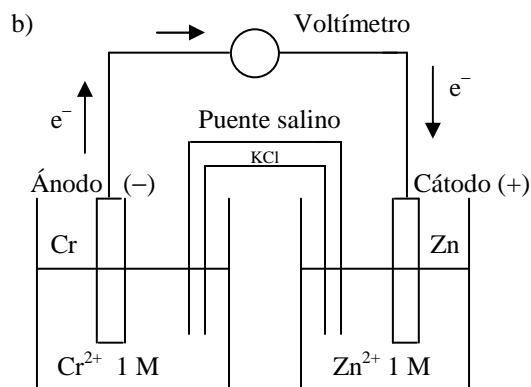
Solución:

a) En toda pila electroquímica, la especie que se oxida es la que corresponde al par cuyo valor del potencial estándar de reducción es el más pequeño o más negativo, mientras que la especie que se oxida es la que corresponde al par con potencial estándar de reducción de mayor valor o más positivo.

Las semirreacciones de oxidación y reducción que se producen son:



El potencial estándar de una pila se obtiene de la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y al sustituir valores, despejar el potencial estándar del ánodo y operar, se tiene: $0,137 \text{ V} = -0,76 \text{ V} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, de donde $E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76 \text{ V} - 0,137 \text{ V} = -0,897 \text{ V}$, es decir, $E^\circ (\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,897 \text{ V}$.



Resultado: a) $E^{\circ}(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,897 \text{ V}$.

CUESTIÓN 4.- a) Deduce el número de orbitales que hay en el nivel $n = 3$. Especifica el tipo de cada uno de esos orbitales en la forma ns, np, nd, \dots

b) Dados los siguientes compuestos, KF (s) y CaO (s) indica el que presenta el valor más negativo de la entalpía de red. Justifica la respuesta. Supón que los dos compuestos presentan la misma estructura cristalina y que las distancias entre los iones en cada compuesto son: $d(\text{Ca} - \text{O}) = 240 \text{ pm}$ y $d(\text{K} - \text{F}) = 271 \text{ pm}$.

Solución:

a) El valor de los números cuánticos son:

Principal: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$; Secundario o Azimutal: $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n - 1)$;

Magnético: $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$; De Spin: $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

Luego, si el número cuántico principal, n , toma el valor 3, el secundario, l , toma los valores 0, 1 y 2, el magnético, m_l , toma los valores 0 para $l = 0$; $-1, 0, +1$ para $l = 1$; y $-2, -1, 0, +1, +2$ para $l = 2$, siendo, por ello los orbitales atómicos del nivel 3 n: 3s, 3p y 3d, es decir, 1 orbital 3s, 3 orbitales 3p y 5 orbitales 3d, en total 9 orbitales atómicos.

b) La expresión que determina la energía de red de los compuestos iónico es:

$$U = -N_A \cdot A \cdot \frac{Z_c \cdot Z_a \cdot e^-}{r_o} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right), N_A, A \text{ y } n \text{ son constantes, } Z_c \text{ y } Z_a \text{ son las cargas eléctricas del catión y anión y } r_o \text{ distancia entre los núcleos del catión y anión.}$$

Luego, la energía de red es directamente proporcional a las cargas de los iones, e inversamente proporcional a la distancia que los separa, por lo que, los compuestos iónicos KF y CaO , se diferencian en que en el primero la carga de los iones es 1 y en el segundo 2, mientras que la distancia interiónica es 240 pm para el primero y 270 para el segundo, por lo que, si el valor de la carga del compuesto CaO es doble que la del KF mientras que la distancia interiónica es sólo algo mayor en el CaO que en el KF , se comprende que el valor de la energía de red en el compuesto CaO es más negativa que en el KF .