

**FASE GENERAL
OPCIÓN A**

CUESTIÓN 1.- A partir de los siguientes datos de energías de ruptura de enlaces (ED):

Molécula	Enlaces	Ed (kJ · mol ⁻¹)
H ₂	H – H	436
N ₂	N ≡ N	946
NH ₃	N – H	389

Estima la entalpía estándar de formación de la molécula de amoniaco. Todos los datos se refieren a condiciones estándar.

Solución:

a) La ecuación que corresponde a la reacción química es: $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$.

Se sabe que la entalpía estándar de moléculas de elementos químicos, atómicos o moleculares, es cero, y que la entalpía estándar de una reacción a partir de las entalpías de enlace, se obtiene de la expresión $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}}^\circ - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}^\circ$.

Al obtenerse en la reacción 2 moles de amoniaco, el resultado que se obtenga para la entalpía de reacción (que es también la entalpía estándar de formación del amoniaco), ha de dividirse por 2 para expresar el resultado en kJ por mol de sustancia obtenida.

$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}}^\circ - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}^\circ = \Delta H_{N \equiv N} + 3 \cdot \Delta H_{H-H} - 2 \cdot 3 \Delta H_{N-H} = 946 + 3 \cdot 436 - 6 \cdot 389 = -80$, luego, $\Delta H_f^\circ(NH_3) = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: $\Delta H_f^\circ(NH_3) = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- a) Calcula la molaridad inicial de una disolución acuosa de amoniaco cuyo pH = 11,5.

b) Calcula el volumen de disolución acuosa 2 M de HCl (ac) que se necesita para neutralizar exactamente 1 L de la disolución de amoniaco del apartado anterior.

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

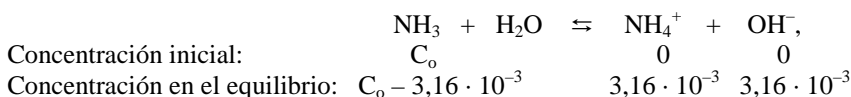
Solución:

a) Si el pH de la disolución es 11,5, la concentración de protones hidratados, iones oxonios, es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-12} = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

La concentración de iones hidróxidos se obtiene despejándola de la expresión:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-12}} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La ecuación de ionización del amoniaco en disolución es: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, y siendo C_o la concentración inicial de amoniaco, las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estos valores a la constante básica del amoniaco y operando se obtiene para C_o el valor:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^2}{C_o - 3,16 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_o = 0,56 \text{ M}$$

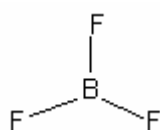
b) En un litro de la disolución acuosa de amoniaco 0,56 M, se encuentran disueltos 0,56 moles, y al ser la estequiometría de la ecuación de neutralización 1 a 1, es decir, cada mol de amoniaco se neutraliza con un mol de ácido clorhídrico, $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$, es fácil comprender que de ácido se consumirán 0,56 moles, que se encontrarán disueltos en el volumen de disolución que se utilice. Luego, despejando el volumen de la definición de molaridad, sustituyendo valores y operando, se

obtiene el valor: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,56 \text{ moles}}{2 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0,28 \text{ L} = 280 \text{ mL}$.

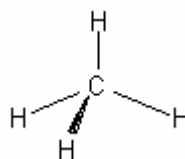
Resultado: a) 0,56 M; b) 280 mL.

CUESTIÓN 4.- a) Usando la correspondiente configuración electrónica, indica, de forma razonada, el período y grupo de la tabla periódica a los que pertenece el elemento X ($Z = 50$). Escribe la configuración electrónica de la especie X^{2+} .

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



Angulo de enlace
 $F - B - F = 120^\circ$



Angulo de enlace
 $H - C - H = 109,5^\circ$

Solución:

a) El átomo neutro contiene 50 protones en el núcleo, $Z = 50$, y 50 electrones en la corteza, siendo su configuración electrónica la siguiente:

$X (Z = 50): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$. En la capa de valencia, el número cuántico principal n tiene un valor 5, que indica el período en el que se encuentra el elemento. El grupo en el que se encuentra se obtiene sumando los electrones de la capa de valencia, 5p, a 12 (último grupo al que pertenecen los elementos con el subnivel nd completo), es decir, $12 + 2 = 14$.

La configuración electrónica del catión X^{2+} , con dos electrones menos que el átomo neutro, es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$.

b) En la molécula BF_3 , los enlaces $B - F$, debido a la gran diferencia de electronegatividad, se encuentran muy polarizados, con la carga parcial positiva sobre el átomo de boro y la parcial negativa sobre el átomo de flúor. Su geometría, plana triangular, hace que el momento dipolar resultante, suma geométrica de los momentos dipolares de enlace sea cero, por lo que la molécula es apolar.

En la molécula CH_4 , los enlaces $C - H$, no se encuentran polarizados por ser ambos átomos de la misma electronegatividad. Por ser la geometría de la molécula un tetraedro regular, el momento dipolar resultante es cero, lo que indica que la molécula sea apolar.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un matraz de 1,41 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 1,0 g de CO (g) 1,0 g de H_2O (g) y 1,0 de H_2 (g). La mezcla se calienta a $600^\circ C$, alcanzándose el equilibrio: $CO (g) + H_2O (g) \rightleftharpoons CO_2 (g) + H_2 (g)$ $K_C = 23,2$.

Calcula la presión total de la mezcla en el equilibrio.

DATOS: $A_r (C) = 12 \text{ u}$; $A_r (O) = 16 \text{ u}$; $A_r (H) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} K^{-1}$.

Solución:

Los moles de cada una de las sustancias gaseosas que se introducen en el matraz son:

$$CO (g) = 1\text{-g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28\text{-g}} = 0,0357 \text{ moles}; \quad H_2O (g) = 1\text{-g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18\text{-g}} = 0,0556 \text{ moles};$$

$$H_2 (g) = 1\text{-g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2\text{-g}} = 0,5 \text{ moles}.$$

La reacción se realiza entre el monóxido de carbono y el agua para producir dióxido de carbono, que no se ha introducido en el matraz, e hidrógeno. Llamando "x" a los moles de CO que reaccionan, se consumen los mismos moles de H_2O y se forman los mismos moles de CO_2 y de H_2 . Luego, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

	$CO (g)$	$+ H_2O (g)$	\rightleftharpoons	$CO_2 (g)$	$+ H_2 (g)$
Moles iniciales:	0,0357	0,0556		0	0,5
Moles en el equilibrio:	$0,0357 - x$	$0,0556 - x$		x	$0,5 + x$

Dividiendo los moles de cada especie en el equilibrio entre el volumen del matraz, se obtienen sus concentraciones, que llevadas a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x.

$$[CO] = \frac{0,0357 - x}{1,41} M; \quad [H_2O] = \frac{0,0556 - x}{1,41} M; \quad [H_2] = \frac{0,5 + x}{1,41} M; \quad [CO_2] = \frac{x}{1,41} M.$$

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} \Rightarrow 23,2 = \frac{(0,5+x) \cdot x}{(0,0357) \cdot (0,0556-x)} \Rightarrow 22,7 \cdot x^2 - 2,62 \cdot x + 0,046 = 0$$

$$x_1 = \frac{2,62 \pm 1,64}{45} = 0,022 \text{ moles que es la solución válida por ser la otra superior a los moles de}$$

sustancias introducidas.

Los moles totales en el equilibrio son $0,0357 - 0,022 + 0,0556 - 0,022 + 0,022 + 0,522 = 0,59$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores, despejando la presión y operando, sale el valor:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,59 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{L} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{K^{-1}} \cdot 873 \text{ K}}{1,41 \cancel{L}} = 29,95 \text{ atm.}$$

Resultado: P = 29,95 atm.

CUESTIÓN 4.- a) Escribe el valor de los números cuánticos n, l y m_l para los orbitales del subnivel 5d. Indica, de forma razonada, el número máximo de electrones que pueden ocupar el citado subnivel.

b) Explica la diferencia en los valores de la energía de red del LiF (s) (1030 kJ · mol⁻¹) y del KF (s) (808 kJ · mol⁻¹), si ambos presentan el mismo tipo de estructura cristalina. Indica, de forma razonada, el compuesto que presentará un valor mayor del punto de fusión normal.

Solución:

a) El valor de los números cuánticos pedidos para los orbitales del subnivel 5d son: **n = 5; l = 2; m_l = - 2, - 1, 0, +1, + 2.**

Cómo en cada orbital caben un máximo de 2 electrones apareados, con valores del número cuántico **m_s = ± 1/2**, en total caben en los cinco orbitales del subnivel 5d, 10 electrones.

b) La energía de red o reticular es la que se desprende en la formación de un mol de cristal iónico sólido a partir de sus elementos.

Esta energía, negativa por desprenderse, es directamente proporcional al valor de las cargas de los iones e inversamente proporcional a la suma sus radios. Luego, al poseer los iones Li⁺ y K⁺, la misma carga y ser el radio de K⁺ mayor que el de Li⁺, se comprende que la energía de red o reticular del LiF sea mayor que la del KF.

CUESTIÓN 5.- a) Calcula la entalpía estándar de la reacción:

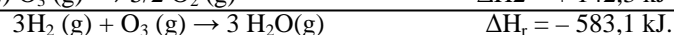
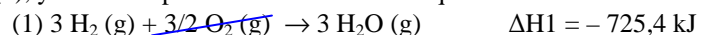
3 H₂ (g) + O₃ (g) → 3 H₂O (g) a partir de las entalpías de reacción:



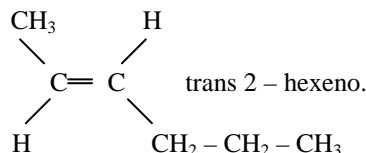
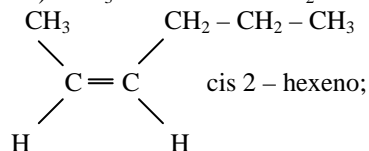
b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombra los isómeros geométricos del compuesto 2-hexeno.

Solución:

a) Aplicando la ley de Hess a las ecuaciones de las reacciones (1) y (2), se obtiene la ecuación de la reacción cuya entalpía se quiere determinar. Para ello, se multiplica por 3 y se divide por 2 (incluida su entalpía), la ecuación de la reacción (1), se invierte y divide por 2 (incluida su entalpía), la ecuación de la reacción (2), y se suman para obtener el resultado que se busca. En efecto:



b) CH₃ - CH = CH - CH₂ - CH₂ - CH₃.



**FASE ESPECÍFICA
OPCIÓN A**

PROBLEMA 1.- Se añaden 10 mg de carbonato de estroncio sólido, SrCO₃ (s), a 2 L de agua pura. Calcula la cantidad de SrCO₃ (s) que queda sin disolver. Supón que no hay variación de volumen al añadir el sólido al agua.

DATOS: A_r (Sr) = 87,6 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u. K_{ps} (SrCO₃) = 5,6 x 10⁻¹⁰.

Solución:

Los moles de carbonato de estroncio que se utilizan son: $10 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{147,6 \text{ g}} = 6,78 \cdot 10^{-5}$

moles.

La ecuación de ionización del compuesto es: SrCO₃ ⇌ Sr²⁺ + CO₃²⁻.

Si es S la solubilidad del compuesto, es también la concentración de los iones Sr²⁺ y CO₃²⁻, luego, del producto de solubilidad, K_{sp} = S · S = S², se despeja S, se sustituye K_{sp} por su valor y se opera, obteniéndose el valor: $S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-10}} = 2,366 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Si en 1 L de disolución hay disueltos 2,366 · 10⁻⁵ moles, en 2 L habrán el doble, es decir, 4,732 · 10⁻⁵ moles, y si se partió de 6,78 · 10⁻⁵ moles, se deduce con facilidad que quedan sin disolver 6,78 · 10⁻⁵ - 4,732 · 10⁻⁵ = 2,048 · 10⁻⁵ moles, a los que corresponden la masa, $2,048 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \frac{147,6 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 302,28 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 3,023 \text{ mg}$.

Resultado: 3,023 mg.

CUESTIÓN 4.- a) Escribe la configuración electrónica e indica el número de electrones desapareados para cada una de las siguientes especies: Ge (Z = 32); Cl (Z = 17); Cr³⁺ (Z = 24); Br⁻ (Z = 35).

b) Los puntos de ebullición normales del HF y HCl son 293 K y 188 K, respectivamente. Los valores de la electronegatividad de los elementos son: χ (F) = 4,0; χ (Cl) = 3,0; χ (H) = 2,1. A partir de estos datos:

- 1) Indica, de forma razonada, la sustancia que presenta las fuerzas intermoleculares más intensas.
- 2) Indica, de forma razonada, el tipo de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las sustancias.

Solución:

a) Los electrones de la corteza de un átomo coinciden en número con el valor de su número atómico Z, por lo que, las configuraciones electrónicas de las especies que se proponen, teniendo presente que, los cationes poseen tantos electrones menos como indica su carga positiva y los aniones tantos más, son:

Ge (Z = 32): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p²; Cl (Z = 17): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵;
Cr³⁺ (Z = 24): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹; Br⁻ (Z = 35): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶.
De estas especies el Cl y Cr³⁺ son las que tienen un solo electrón desapareado.

b) 1) La diferencia de electronegatividad entre los átomos F e H es mayor que la de Cl e H, por lo que, el enlace covalente del primero se encuentra más polarizado que el del segundo y, por ello, la interacción entre sus moléculas es mayor, razón por la que, su punto de ebullición es también superior.

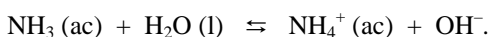
2) Debido a los dipolos que forman las moléculas, por la gran diferencia de electronegatividad entre sus átomos, el tipo de atracción entre ellas es dipolo-dipolo.

CUESTIÓN 5.- a) Dispone de una disolución reguladora de amoníaco (NH₃) y cloruro de amonio (NH₄Cl). Escribe y justifica la ecuación química que muestra cómo reacciona la disolución reguladora preparada 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:

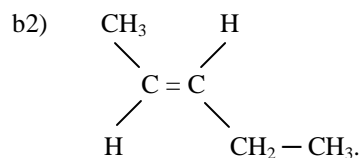
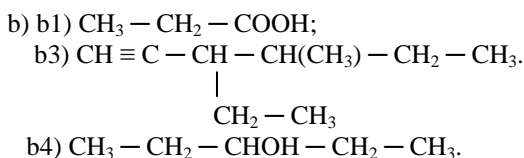
a) El equilibrio de ionización de la mezcla reguladora es:



Este equilibrio de ionización, por efecto del ión común, NH_4^+ , proporcionado por la sal, completamente disociada, se encuentra muy desplazado hacia la izquierda, lo que provoca que el amoníaco se encuentre muy poco ionizado y la concentración de iones hidróxidos sea muy pequeña.

Si a la disolución reguladora se añade un poco de ácido, disminuye la concentración de iones hidróxidos, OH^- , por formar agua con los iones oxidrilos, H_3O^+ , añadidos, desplazándose el equilibrio hacia la derecha, con lo que, el pH de la disolución final apenas varía.

Si lo que se añade es un poco de base, aumenta la concentración de iones hidróxidos y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para disminuirla, quedando prácticamente constante la concentración de iones hidróxidos y el valor del pH de la disolución final.



OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En una disolución acuosa de amoníaco (NH_3) se observa que: $\text{pH} = 5 \cdot \text{pOH}$.

Calcula:

- a) El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en la disolución.
 b) El valor de la concentración inicial de amoníaco en la disolución.

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

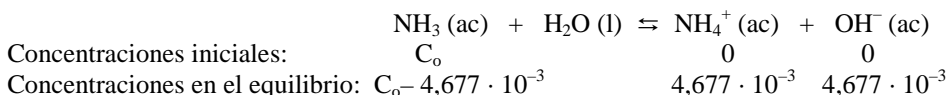
Solución:

a) De la expresión $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, sustituyendo el pH por su valor y operando se halla el valor del pOH: $5 \text{ pOH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 6 \text{ pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = \frac{14}{6} = 2,33$. Luego, el valor del pH es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,33 = 11,67$, y la concentración de iones oxidrilos: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11,67} = 10^{0,33} \cdot 10^{-12} = 2,138 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

b) La concentración de iones hidróxidos en el equilibrio es:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2,33} = 10^{0,67} \cdot 10^{-3} = 4,677 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Si la concentración inicial de la disolución de amoníaco es C_o , las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:



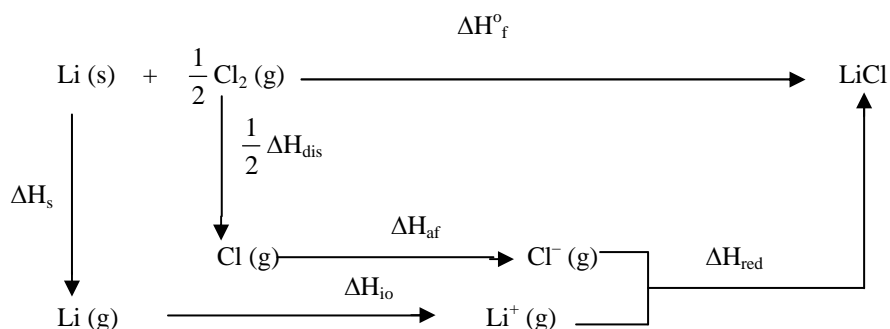
Llevando estos valores a la constante básica de amoníaco, despejando C_o y operando se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(4,677 \cdot 10^{-3})^2}{C_o - 4,677 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_o = 1,215 \text{ M}$$

Resultado: a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,138 \cdot 10^{-12} \text{ M}$; b) $C_o = 1,215 \text{ M}$.

CUESTIÓN 2.- Dibuja el ciclo de Born-Haber para la formación del LiCl (s) y calcula la energía de red (ΔH_{red}) del compuesto, a partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del LiCl (s) [$\Delta H_f(\text{LiCl})$] = $-408,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de sublimación del Li (s) [$\Delta H_s \text{ Li (s)}$] = $159,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de disociación del Cl_2 (g) [$\Delta H_d \text{ Cl}_2 \text{ (g)}$] = $244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; primera energía de ionización del Li (g) [$\Delta H_{\text{ionización}} \text{ Li (g)}$] = $520,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; afinidad electrónica del Cl (g) [$\Delta H_{\text{afinidad}} \text{ Cl (g)}$] = $-349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:



$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_{\text{io}} + \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{af}} + \Delta H_{\text{red}}$ y despejando la energía de red:

$$\Delta H_{\text{red}} = \Delta H_f - (\Delta H_s + \Delta H_{\text{io}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{af}}) = -408,3 - 159,3 - 122 - 520,2 + 349 = -860,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

CUESTIÓN 5.- a) Para la reacción: $\text{I}_2 \text{ (g)} + \text{C}_5\text{H}_8 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6 \text{ (g)} + 2 \text{ HI (g)}$ $\Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Explica el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de HI (g) presente en la mezcla en equilibrio:

- 1) Elevar la temperatura de la mezcla.
- 2) Introducir más C_5H_6 (g) en el recipiente que contiene la mezcla.

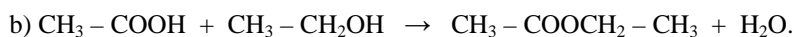
b) En la siguiente reacción química, indica los nombres de los productos A y B y escribe las fórmulas semidesarrolladas de los reactivos y de los productos:



Solución:

a) 1) Al elevar la temperatura se suministra calor al sistema, y éste, por ser endotérmico, absorbe el calor cedido desplazando el equilibrio hacia la derecha (sentido endotérmico), es decir, el equilibrio se desplaza aumentando la producción de HI (g).

2) Si se introduce más cantidad de C_5H_6 (g) en el equilibrio, aumenta su concentración y el sistema responde haciendo reaccionar C_5H_6 (g) y HI para producir I_2 (s) y C_5H_8 (g), por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la producción de HI (g).



El producto A es el acetato de etilo y el B agua.