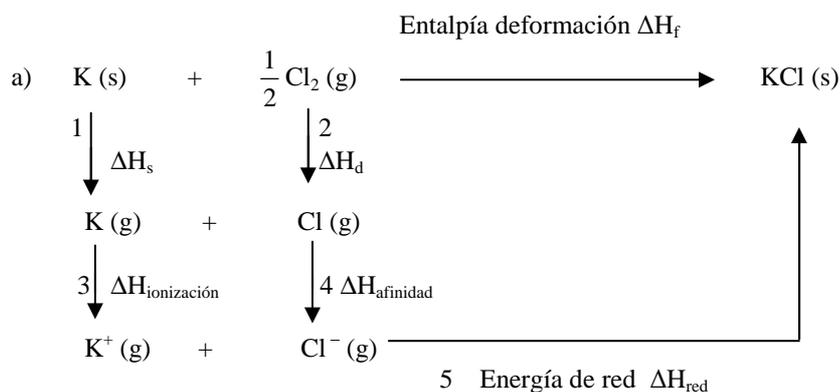


**QUÍMICA GENERAL**  
**OPCIÓN A**

**CUESTIÓN 1.- Construye el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red ( $\Delta H_{\text{red}}$ ) del  $\text{KCl(s)}$  a partir de los siguientes datos: entalpía estándar de formación del  $\text{KCl(s)}$ ,  $\Delta H_f = -437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; entalpía de sublimación del  $\text{K(s)}$ ,  $\Delta H_s = 89,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; entalpía de disociación del  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\Delta H_d(\text{g}) = 244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Primera energía de ionización del  $\text{K}(\text{g})$ ,  $\Delta H_{\text{ionización}} = 418,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; afinidad electrónica del  $\text{Cl}(\text{g})$ ,  $\Delta H_{\text{afinidad}} = -349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

Solución:



La energía de red se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_f = \Delta H_s + \frac{1}{2} \Delta H_d + \Delta H_{\text{ionización}} + \Delta H_{\text{afinidad}} + \Delta H_{\text{red}} \Rightarrow$$

$$\Delta H_{\text{red}} = \Delta H_f - (\Delta H_s + \frac{1}{2} \Delta H_d + \Delta H_{\text{ionización}} + \Delta H_{\text{afinidad}}) = -437 - 89,24 - 122 - 418,9 + 349 = -$$

718,14  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Resultado:  $\Delta H_{\text{red}} = -718,14 \text{ kJ}$ .**

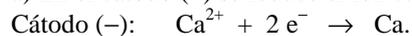
**PROBLEMA 1.- El calcio metálico puede obtenerse por electrolisis del  $\text{CaCl}_2$  fundido.**

- Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en cátodo de la célula electrolítica.
- Si el rendimiento de la célula electrolítica es del 68%, calcula la masa, en gramos, de  $\text{Ca(s)}$  y el volumen, en litros, de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , medido en condiciones normales, que se obtendrán en el proceso cuando se aplique una corriente de  $7,5 \cdot 10^3 \text{ A}$  durante 48 horas.

**DATOS:**  $A_r(\text{Ca}) = 40,0 \text{ u}$ ; 1 Faraday = 96485 C.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) En el cátodo (-) se reduce el ión calcio,  $\text{Ca}^{2+}$ , que se deposita en el electrodo.



En el ánodo (+) se oxida el ión cloruro,  $\text{Cl}^-$ , a cloro molecular que se desprende.



b) Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de calcio depositada en el cátodo, y la desprendida en el ánodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 7.500 \text{ A} \cdot 172.800 \text{ s}}{2 \cdot 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 268.642,8 \text{ g Ca, que al aplicarle el 68 \% queda:}$$

$$268.642,8 \text{ g} \cdot \frac{68}{100} = 182.677,1 \text{ g Ca.}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 7.500 \text{ A} \cdot 172.800 \text{ s}}{2 \cdot 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 476.840,96 \text{ g Cl}_2. \text{ La masa de cloro que se desprende es:}$$

$476.840,96 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{68}{100} = 324.251,85 \text{ g Cl}_2$ , a los que corresponden los moles:

$n(\text{Cl}_2) = 324.251,85 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ gr}} = 4.566,93 \text{ moles}$ , que en condiciones normales ocupan un volumen

de:  $4.566,93 \text{ moles} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 102.299,18 \text{ L}$ .

**Resultado: b) (Ca) 182.677,1 g; V = 102.299,18 L.**

**PROBLEMA 2.- a) La solubilidad del sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ , en agua a  $25^\circ\text{C}$  es de  $0,20 \text{ g}$  de  $\text{CaSO}_4$  en  $100 \text{ mL}$  de disolución. Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ . DATOS: Masas atómicas: Ca = 40 u; S = 32 u; O = 16 u.**

**b) Para las siguientes reacciones: i) alqueno + agua (en medio ácido); ii) benceno + cloro (gas) (en presencia de catalizador), indica el tipo de reacción orgánica a que pertenece cada una y el tipo de producto orgánico que se obtiene en cada caso.**

Solución:

a) La solubilidad del hidróxido de calcio es:  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{0,20 \text{ g}}{136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0147 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $0,1 \text{ L}$

y como el equilibrio de solubilidad es:  $\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , resulta que el producto de solubilidad del sulfato de calcio es:

$$P_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = 0,0147^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

a) 1) Reacción de adición a un doble enlace. Se produce un alcohol.

2) Reacción de sustitución de un hidrógeno del benceno por un átomo de cloro. Se obtiene clorobenceno.

## OPCIÓN B

**CUESTIÓN 1.- Determina si se formará precipitado cuando se añaden 3 gotas de una disolución acuosa de KI  $0,20 \text{ M}$  a  $100 \text{ mL}$  de una disolución acuosa de nitrato de plomo(II),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,01 \text{ M}$ . Supón que una gota de disolución equivale a  $0,05 \text{ mL}$  y que los volúmenes son aditivos.**

**DATO:  $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 7,1 \times 10^{-9}$**

Solución:

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 y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que  $K_s$  no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de KI:  $n = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,00015 \text{ L} = 0,0003 \text{ moles de } \Gamma^-$ .

Moles de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :  $n = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,001 \text{ moles de } \text{Pb}^{2+}$ .

El equilibrio de ionización del  $\text{PbI}_2$  es:  $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \Gamma^-$ .

Las concentraciones de los iones  $\Gamma^-$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en la nueva disolución son:

$$[\Gamma^-] = \frac{0,0003 \text{ moles}}{0,10015 \text{ L}} = 0,003 \text{ M}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,10015 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del  $\text{PbI}_2$  y operando:

$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2 = 0,01 \text{ M} \cdot 0,003^2 \text{ M}^2 = 9,0 \cdot 10^{-8}$  que es mayor que  $K_{ps}$ , lo que indica que hay precipitación.

**PROBLEMA 1.- Calcula los gramos de ácido cianhídrico, HCN, necesarios para preparar  $300 \text{ mL}$  de una disolución acuosa del ácido cuyo pH = 4,8.**

**DATO:  $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \times 10^{-10}$ ;  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .**

Solución:

El ácido HCN es muy débil y se encuentra poco disociado, y al ser el pH de su disolución 4,8, ello significa que la concentración de iones oxonios es  $[H_3O^+] = 10^{-4,8} = 10^{0,2} \cdot 10^{-5} = 1,58 \cdot 10^{-5} M$ .

Siendo  $C_o$  la concentración inicial del ácido, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:

$$\begin{array}{l} \text{HCN (ac)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- \text{ (ac)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (ac)} \\ \text{Concentración en el equilibrio: } C_o - 1,58 \cdot 10^{-5} \qquad 1,58 \cdot 10^{-5} \qquad 1,58 \cdot 10^{-5} \\ \text{Sustituyendo valores en la constante de equilibrio y operando, sale para } C_o \text{ el valor:} \\ 4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{(1,58 \cdot 10^{-5})^2}{C_o - 1,58 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow C_o = \frac{(1,58 \cdot 10^{-5})^2 + 4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 1,58 \cdot 10^{-5}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 0,51 M. \end{array}$$

Los moles de ácido contenidos en los 300 mL son:  $n = 0,51 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,30 L = 0,153 \text{ moles}$ , a los que corresponden la masa  $0,153 \text{ moles} \cdot 27 \frac{g}{1 \text{ mol}} = 4,13 g$ .

**Resultado: 4,13 g de HCN.**

**CUESTIÓN 4.- a) Las entalpías estándar de combustión del grafito y del diamante son:  $-393,51$  y  $-395,41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcula la entalpía estándar de la reacción:**

**C grafito (s)  $\rightarrow$  C diamante (s)**

**b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:**

**1) 2,5,6-trimetilnonano; 2) Difenilcetona; 3). 2-pentanol; 4) Acetato de etilo.**

Solución:

a) Las ecuaciones de las reacciones de combustión del grafito y diamante son:



Invirtiéndola ecuación de combustión del diamante y sumándolas, se obtiene la ecuación que se busca con su variación de entalpía:



b) 1)  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ; 2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ ;  
3)  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ; 4)  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ .

**Resultado: a)  $\Delta H_f = 1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**QUÍMICA ESPECÍFICA  
OPCIÓN A**

**PROBLEMA 1.- En el proceso metalúrgico de obtención de hierro en el alto horno, se produce la reacción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (s) +  $\text{CO}$  (g)  $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) +  $\text{CO}_2$  (g).**

a) **Calcula la entalpía estándar de la reacción. Indica si es un proceso endotérmico o exotérmico.**

b) **Calcula la cantidad de energía involucrada en la formación de 500 kg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) y los moles de  $\text{CO}_2$  (g) que se forman.**

**DATOS:  $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}] = -824,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}] = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ [\text{CO} \text{ (g)}] = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $A_r \text{ (Fe)} = 55,85 \text{ u}$ ;  $A_r \text{ (O)} = 16 \text{ u}$ .**

Solución:

a) La ecuación ajustada es:  $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{CO} \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$

La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot (-1118) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [3 \cdot (-824,2) - 110,5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por desprenderse energía la reacción es exotérmica.

b) Aplicando los correspondientes factores de conversión y estequiométrico, resulta:

$$500 \text{ kg} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{231,55 \text{ g}} \cdot \frac{-46,7 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = 50.421,1 \text{ kJ.}$$

$$500 \text{ kg} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{231,55 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{2 \text{ moles}} = 1.079,68 \text{ moles CO}_2.$$

**Resultado: a)  $\Delta H_r = -46,7 \text{ kJ}$ ; exotérmica; b)  $Q = 50.421,1 \text{ kJ}$ ;  $1.079,68 \text{ moles}$ .**

**CUESTIÓN 4.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . DATO:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ .**

**b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombra los isómeros geométricos del compuesto 2,3-dicloro-2-buteno.**

Solución:

a) La sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se encuentra totalmente ionizada en disolución, y de los dos iones que aparecen, sólo el  $\text{NH}_4^+$ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil  $\text{NH}_3$ , sufre hidrólisis según el equilibrio:  $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ , y el aumento de la concentración de iones oxonios es el responsable del carácter ácido de la disolución.

b)  $\text{CH}_3 - \text{CHCl} = \text{CHCl} - \text{CH}_3$ ; Cis-2,3-diclorobutano y trans 2,3-diclorobutano

### QUÍMICA ESPECÍFICA OPCIÓN B

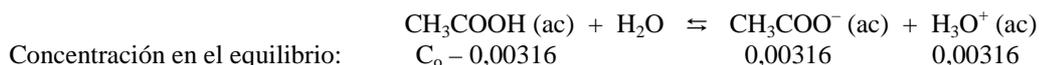
**PROBLEMA 1.- a) Calcula la molaridad inicial de una disolución acuosa de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , cuyo pH es 2,5.**

**b) Calcula el volumen de disolución acuosa 1,5 M de NaOH que se necesita para neutralizar, exactamente, 250 mL de la disolución acuosa de ácido acético del apartado anterior.**

**DATO:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$ .**

Solución:

a) Si el pH de la disolución ha de ser 2,5, la concentración de iones oxonios y acetatos ha de ser  $10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 10^{05} \cdot 10^{-3} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , por lo que la concentración de las distintas especies en el equilibrio, siendo  $C_o$  la inicial del ácido, son:



Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio  $K_c$ , despejando la concentración y

operando, se obtiene el valor:  $C_o = \frac{0,00316^2 + 0,000018 \cdot 0,00316}{0,000018} = 0,56 \text{ M.}$

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:

$\text{NaOH}(\text{ac}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$ , en la que un mol de base se neutraliza con un mol de ácido, luego, determinando los moles de ácido se conocen los moles de base necesarios, y de la definición de molaridad se obtiene el volumen necesario de la disolución.

Moles de ácido:  $n = M \cdot V = 0,55 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,1375$ , que son los que se gastan de

base y que se encuentran en el volumen:  $V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,1375 \text{ moles}}{1,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0917 \text{ L} = 91,7 \text{ mL.}$

**Resultado: a) 0,55 M; 91,7 mL.**

**PROBLEMA 2.- La reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  tiene una  $K_c = 50,2$ , a  $445 \text{ }^\circ\text{C}$ . En un recipiente de 3,5 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 g de  $\text{H}_2(\text{g})$ , 38,07 g de  $\text{I}_2(\text{g})$  y 19,18 g de  $\text{HI}(\text{g})$  a  $445 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcula las concentraciones de  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$  y  $\text{HI}(\text{g})$  en el equilibrio.**

**DATOS:  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$ .**

Solución:

a) La concentración inicial de las distintas sustancias es:

$$[\text{H}_2] = \frac{0,3 \text{ g}}{3,5 \text{ L}} = 0,0429 \text{ M}; \quad [\text{I}_2] = \frac{38,07 \text{ g}}{3,5 \text{ L}} = 0,0436 \text{ M};$$

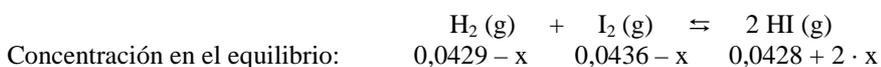
$$[\text{HI}] = \frac{19,18 \text{ g}}{3,5 \text{ L}} = 0,0428 \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio se obtiene el cociente de reacción, que según sea su valor indicará el sentido en el que se desplaza el equilibrio si no está en él.

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,0428^2}{0,0429 \cdot 0,0436} = 0,98, \text{ que por ser inferior al valor de } K_c \text{ indica que el proceso}$$

no se encuentra en equilibrio y se desplaza en el sentido de formar más yoduro de hidrógeno.

Llamando  $x$  a la concentración de hidrógeno y yodo que reaccionan, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado

$$\text{que aparece, se tiene: } 50,2 = \frac{(0,0428 + 2 \cdot x)^2}{(0,0429 - x) \cdot (0,0436 - x)} \Rightarrow 49,2 \cdot x^2 - 6,4 \cdot x + 0,186 = 0, \text{ dos soluciones,}$$

$x_1$  irreal por ser mayor que las concentraciones iniciales de hidrógeno y yodo, y otra real que es  $x_2 = 0,0411 \text{ M}$ , siendo la concentración de cada especie en el equilibrio:

$$[\text{H}_2] = 0,0429 - 0,0411 = 0,0018 \text{ M}; \quad [\text{I}_2] = 0,0436 - 0,0411 = 0,0025 \text{ M}; \quad [\text{HI}] = 0,0428 + 0,0411 = 0,0839 \text{ M}.$$

**Resultado:  $[\text{H}_2] = 0,0018 \text{ M}$ ;  $[\text{I}_2] = 0,0025 \text{ M}$ ;  $[\text{HI}] = 0,0839 \text{ M}$ .**

**CUESTIÓN 2.- a) Indica el valor, o valores, posibles para cada uno de los números cuánticos que faltan. Justifica la respuesta.**

**1)  $n = 3, l = ?$ ,  $m_l = 2$ ;    2)  $n = ?$ ,  $l = 2$ ,  $m_l = 1$ ;    3)  $n = 4, l = 2$ ,  $m_l = ?$ ;    4)  $n = ?$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = ?$ .**

**b) Para la reacción  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$   $\Delta H_r^\circ = -87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Indica, de forma razonada, las condiciones de temperatura (alta o baja) en las que es posible realizar la reacción.**

Solución:

a) 1) El número cuántico secundario  $l$ , solo puede tomar los valores que van desde 0 al de  $(n - 1)$ ; mientras que  $m_l$  puede tomar los valores desde  $-l, \dots, 0, \dots, +l$ , por lo que el valor del número cuántico secundario que falta es  $l = 2$ .

2) En este caso, al ser el valor del número cuántico secundario  $l = 2$ , el valor del número cuántico principal es  $n = 3$ .

3) Por ser el valor del número cuántico secundario  $l = 2$ , los valores del número cuántico magnético son  $-2, -1, 0, +1, +2$ .

4) Para este caso en el que el número cuántico secundario es  $l = 0$ , los valores del número cuántico principal pueden ser  $n = 1, 2, 3, \dots$ , y el del número cuántico magnético  $m_l = 0$ ,

b) Por pasarse en el proceso de 2 moles de gases a 1, ha habido un reordenamiento molecular, una disminución de la entropía  $y$ , por ello, la variación de entropía es negativa. Luego, si tanto la variación de entalpía como la de entropía son negativas, la variación de energía libre es menor que cero, y el proceso es espontáneo, a bajas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía.