

OPCIÓN GENERAL

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Se analiza una muestra de 10 mL de una disolución acuosa que contiene ión cloruro, Cl^- , mediante la adición de una gota (0,2 mL) de disolución acuosa de nitrato de plata, AgNO_3 , 0,1 M. Calcula el número mínimo de gramos de ión cloruro que debe estar presente en la disolución para que se forme precipitado sólido de cloruro de plata, AgCl . Suponga que los volúmenes son aditivos.

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

Moles de Ag^+ utilizados son $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0002 \text{ L} = 0,00002 \text{ moles de } \text{Ag}^+$.

El equilibrio de ionización del AgCl es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

La nueva concentración de iones Ag^+ : $[\text{Ag}^+] = 0,00002/0,0102 = 1,96 \cdot 10^{-3}$.

Despejando la solubilidad en la expresión del producto de solubilidad, sustituyendo valores y operando: $K_{ps} = S \cdot S \rightarrow S = K_{ps}/S = 1,8 \cdot 10^{-10}/1,96 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-8} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, a los que corresponde la masa: $9,2 \cdot 10^{-8} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 35,5 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}/1.000 \text{ mL} \cdot 10 \text{ mL} = 3,27 \cdot 10^{-8} \text{ g}$.

Resultado: $3,27 \cdot 10^{-8} \text{ g}$.

PROBLEMA 2.- Se deposita cromo metálico sobre el parachoques de un automóvil mediante electrolisis de 600 mL de una disolución acuosa ácida de cromato de potasio, K_2CrO_4 , 0,6 M.

a) Escribe la ecuación química ajustada que representa la reacción de formación de cromo metálico. Indica el electrodo, ánodo o cátodo, de la célula electroquímica en que tiene lugar esta reacción y su signo.

b) Si la electrolisis se realiza utilizando una corriente eléctrica de 20 A durante 1 hora, calcula el tanto por ciento en masa del cromo inicialmente presente en la disolución que se ha depositado como cromo metálico.

DATOS: $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $1F = 96.485 \text{ C}$.

Solución:

a) La reacción es: $\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, que se produce en el cátodo de la célula electroquímica, cuyo signo es negativo.

b) La sal se encuentra totalmente ionizada, siendo los moles de cromato presentes en la disolución: $n(\text{CrO}_4^{2-}) = M \cdot V = 0,6 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,6 \text{ L} = 0,36 \text{ moles}$, siendo la masa de cromo: $m = 0,36 \text{ moles} \cdot 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18,72 \text{ g}$.

Los gramos depositados de cromo en la electrolisis son:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10722222,22 \text{ C}}{4 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,33 \text{ Kg. (12,93 g Cr)}, \text{ siendo el tanto por ciento de}$$

cromo depositado: $\% = 12,93/18,72 \cdot 100 = 69,1 \%$.

Resultado: b) 69,1 %.

CUESTIÓN 3.- A. Se dispone de disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: HCl , NH_4Cl , NaCl , NaOH , CH_3COOH y NH_3 . Indica, de forma razonada, las disoluciones que utilizaría para preparar una disolución reguladora.

B. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

1) 3,3,5-trimetilheptano; 2) Cis-3-hexeno; 3) 4,4-dimetil-1-hexino; 4) 3-pentanona.

Solución:

A) Una disolución reguladora o amortiguadora es aquella que puede mantener su pH casi constante, aunque se diluyan o se les agregue pequeñas cantidades de ácido o base. Se preparan mezclando un ácido o base débil con una sal soluble que contiene la base o ácido conjugado de aquél. Por tanto, una disolución reguladora se forma mezclando disoluciones de amoníaco, NH_3 , y cloruro de amonio, NH_4Cl .

B) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- La disolución acuosa preparada disolviendo 1,5 g de ácido acético, CH₃COOH, en 250 mL de disolución, tiene un pH = 2,9. A partir de esta información, calcula el valor de la constante de acidez K_a para el ácido acético.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a) La concentración inicial de la disolución es:
$$M = \frac{1,5 \text{ g}}{0,250 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

La concentración de iones H₃O⁺ y C₂H₃O₂⁻ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[C_2H_3O_2^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 10^{0,1} \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

La concentración de C₂H₄O₂ en el equilibrio es la inicial menos la de H₃O⁺:

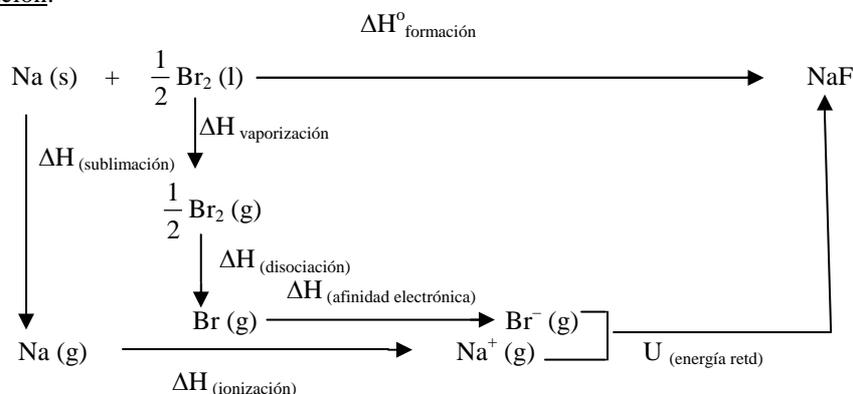
$[C_2H_4O_2] = 0,1 - 0,00126 = 0,098 \text{ M}$. Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido yódico y operando:
$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_2H_4O_2]} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{0,098} = 1,62 \cdot 10^{-5}$$

Resultado: 1,62 · 10⁻⁵.

PROBLEMA 2.- Construye el ciclo de Born-Haber para la formación del KBr(s), a partir de potasio metálico y bromo líquido, y calcula la energía de red (ΔH_{red}) del compuesto, a partir de los siguientes datos:

ΔH_f^o KBr(s) = - 393,8 kJ · mol⁻¹; ΔH_{sublimación}^o K(s) = 90 kJ · mol⁻¹; ΔH_{vaporización}^o Br₂(l) = 30,7 kJ · mol⁻¹; ΔH_{disociación}^o Br₂(g) = 193 kJ · mol⁻¹; ΔH_{ionización}^o K(g) = 418,9 kJ · mol⁻¹; ΔH_{afini electr}^o Br(g) = - 324,6 kJ · mol⁻¹.

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sublimación}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vaporización}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disociación}} + \Delta H_{\text{ionización}} + \Delta H_{\text{afinidad electrónica}} + U_{\text{energía red}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U_{\text{energía red}} = \Delta H_{\text{formación}} - (\Delta H_{\text{sublimación}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{vaporización}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disociación}} + \Delta H_{\text{ionización}} + \Delta H_{\text{afinidad electrónica}})$$

$$\Rightarrow U = - 393,8 - 90 - \frac{1}{2} 30,7 - \frac{1}{2} 193 - 418,9 + 324,6 = - 690,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Resultado: - 2605 kJ · mol⁻¹.

CUESTIÓN 3.- A) Para la reacción: 3 Fe (s) + 4 H₂O (g) ⇌ Fe₃O₄ (s) + 4 H₂ (g) ΔH^o = - 150 kJ.

Explica el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de H₂ (g) presente en la mezcla en equilibrio: 1) elevar la temperatura de la mezcla; 2) doblar el volumen del recipiente que contiene la mezcla manteniendo la temperatura constante.

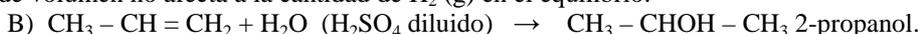
B. Completa la siguiente reacción y nombre el producto, o productos, que se obtienen:



Solución:

A) Por ser una reacción exotérmica, si se le suministra calor el sistema lo absorbe y restablece el equilibrio realizando la reacción endotérmica, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la cantidad de H_2 (g) en la mezcla en equilibrio.

Si se duplica el volumen disminuye la concentración molar de los gases y, por ello, el número de moléculas por unidad de volumen, pero al ser el mismo número en ambos miembros de la ecuación, el cambio de volumen no afecta a la cantidad de H_2 (g) en el equilibrio.



OPCIÓN ESPECÍFICA

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Se construye una pila voltaica con los siguientes electrodos:

• Electrodo estándar MnO_4^-/Mn^{2+} en medio ácido sulfúrico. Las disoluciones del electrodo son de permanganato de potasio, $KMnO_4$, y de sulfato de manganeso (II), $MnSO_4$.

• Electrodo formado por una lámina de cinc metálico sumergida en una disolución 1M de sulfato de cinc, $ZnSO_4$.

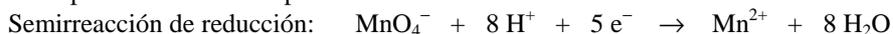
a) Escribe las semirreacciones, indicando cual es de oxidación y cual de reducción, y la ecuación química ajustada, en forma molecular, de la reacción química que tiene lugar durante el funcionamiento de la pila.

b) Indica el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo y calcula el potencial estándar de la pila.

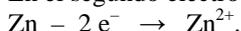
DATOS: $E^\circ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ V; $E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = -0,763$ V.

Solución:

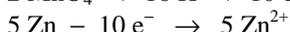
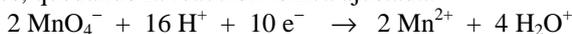
a) En el primer electrodo se produce la semirreacción de reducción:



En el segundo electrodo la semirreacción de oxidación:



Se multiplica la primera semirreacción por 2, la segunda por 5 y se suman para eliminar los electrones, quedando la reacción iónica ajustada:



$2 MnO_4^- + 5 Zn + 16 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 Zn^{2+} + 8 H_2O$, y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:



b) El electrodo que actúa como ánodo es el de Zn, mientras que el que actúa como cátodo es el de MnO_4^-/Mn^{2+} .

El potencial estándar de la pila se obtiene de la expresión: $E^\circ_{pila} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo}$, y sustituyendo valores y operando sale: $E^\circ_{pila} = 1,51$ V $- (-0,763)$ V = 2,273 V.

PROBLEMA 1.- A partir de los datos de la tabla adjunta:

Molécula	Enlaces	ΔH_{enlace} (kJ mol ⁻¹)
CH ₄	C - H	- 413
O ₂	O = O	- 496
H ₂ O	O - H	- 463
CO ₂	C = O	- 799

Calcula la variación de entalpía de la reacción de combustión del metano, CH_4 (g).

Solución:

La reacción de combustión es: $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$

La variación de entalpía se obtiene reemplazando valores en la siguiente expresión y operando:

$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{enlaces\ rotos} - \sum b \cdot \Delta H_{enlaces\ formados} = 4 \Delta H_{C-H} + 2 \Delta H_{O=O} - 2 \cdot \Delta H_{C=O} - 4 \cdot \Delta H_{O-H} = 4 \cdot (-413)$ kJ · mol⁻¹ + 2 · (-496) kJ · mol⁻¹ - [2 · (-799) kJ · mol⁻¹ + 4 · (-463) kJ · mol⁻¹ = 806 kJ · mol⁻¹.

Resultado: 806 kJ · mol⁻¹.

CUESTIÓN 3.- A. Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos e iones: X, X²⁻, Y e Y⁺, que ocupan las posiciones de la tabla periódica que se indican a continuación: X: período = 3, grupo = 16; Y: período = 4, grupo = 2.

B. El NH₃ es 3000 veces más soluble en agua que la fosfina, PH₃. Explica la diferencia en las solubilidades de las dos sustancias en agua si ambas presentan una geometría molecular de pirámide trigonal.

DATOS: Electronegatividades: χ (N) = 3; χ (P) = 2,1; χ (H) = 2,1.

Solución:

A) La configuración electrónica de los elementos y sus respectivos iones es:

X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; X²⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; Y⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

B) El enlace N—H es mucho más polar que el enlace P—H y, por ello, las moléculas de NH₃ se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno (fuerzas atractivas de interacción electrostática dipolo-dipolo entre sus moléculas), y la interacción electrostática entre las moléculas de amoníaco polarizadas y las de agua, aún más polarizadas, provoca la solubilidad más intensa que la de la fosfina.

CUESTIÓN 4.- 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 clorhídrico, HCl.

B. Nombra el grupo funcional presente en cada uno de los siguientes compuestos:

1) C₆H₅CH₂CHO; 2) (CH₃)₂CHCH₂OCH₃; 3) CH₃CH₂NHCH₂CH₃;

4) CH₃CH₂COOCH₃.

Solución:

La reacción de neutralización entre la base fuerte NaOH y el ácido fuerte HCl es:

NaOH + HCl → NaCl + H₂O, y por ser los iones Na⁺ y Cl⁻ de la sal NaCl, el ácido y base conjugados muy débiles de la base y ácido de partida y no sufrir hidrólisis, la concentración de los iones oxonios, H₃O⁺, e hidróxidos, OH⁻, son las debidas a la ionización del agua, y por tanto iguales, siendo neutro el carácter de la disolución, es decir, su pH es 7.

B) 1) Aldehído, (- CHO); 2) éter, (- O -); amina, (- NH -); éster (- COO - C -).

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se añaden 0,5 g de hidróxido de sodio sólido, NaOH, a 400 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl (ac), cuyo pH = 2. Calcula el pH de la disolución resultante. Supón que no se produce variación de volumen al añadir el sólido a la disolución acuosa.

DATOS: A_r (Na) = 23 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1u.

Solución:

El ácido HCl (fuerte) se encuentra totalmente ionizado, por lo que, la concentración de los iones oxonios es también la del ácido.

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} = 0,01$ M, siendo los moles de ácido contenidos en la disolución:

$n(HCl) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,004$ moles.

La reacción de neutralización es: NaOH + HCl → NaCl + H₂O, en la que se observa que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base.

Los moles de base añadidos son: $0,5 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}/40 \text{ g} = 0,0125$ moles, siendo los moles de base no neutralizados $0,0125 - 0,004 = 0,0085$ moles, que al encontrarse disueltos en un volumen de 0,4 L, proporciona a la disolución la concentración básica:

$M = 0,0085 \text{ moles}/0,4 \text{ L} = 0,02125$ M, y por ser una base fuerte se encuentra totalmente ionizada, siendo esa también la concentración de los iones hidróxidos, por lo que, el pH de la disolución es: $pH = 14 - pOH = 14 - \log [OH^-] = 14 - \log 0,02125 = 14 - 1,67 = 12,33$.

Resultado: pH = 12,33.

PROBLEMA 2.- En un recipiente, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 2 moles de pentacloruro de fósforo, PCl_5 , y se calienta hasta 450 K, alcanzándose el equilibrio:

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. En el equilibrio, la presión total de la mezcla gaseosa es 1 atm y el PCl_5 se encuentra disociado en un 36%. Calcula los valores de K_p y K_c para el equilibrio a 450 K.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

Si el PCl_5 se disocia el 36 %, quedan sin disociarse el 64 %, siendo moles de cada especie al inicio y en el equilibrio:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	2		0		0
Moles en el equilibrio	$2 \cdot 0,64$		$2 \cdot 0,36$		$2 \cdot 0,36$
	1,28		0,72		0,72

Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales 2,72 son:

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{1,28}{2,72} = 0,47; \quad \chi_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,72}{2,72} = 0,265; \text{ y sus correspondientes presiones parciales}$$

son:

$P_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} \cdot P = 0,47 \cdot 1 \text{ atm} = 0,47 \text{ atm}$; $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \chi \cdot P = 0,265 \cdot 1 \text{ atm} = 0,265 \text{ atm}$, y llevando estos valores a la expresión de la constante de equilibrio K_p se obtiene su valor:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,265 \text{ atm} \cdot 0,265 \text{ atm}}{0,47 \text{ atm}} = 0,15.$$

De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} \text{ y como } \Delta n = 2 - 1 = 1, \quad K_c = \frac{0,15 \text{ atm}}{0,081 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 450 \text{ K}} = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Resultado: $K_p = 0,15 \text{ atm}$; $K_c = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

CUESTIÓN 2.- A. Para la subcapa electrónica que presenta los valores de los números cuánticos $n = 5$ y $l = 1$, indica:

1) La notación de la subcapa; 2) los valores posibles de m_l ; 3) el número de orbitales en la subcapa; 4) el número máximo de electrones en la subcapa. Justifica todas las respuestas.

B. Calcula la variación de energía libre estándar para la formación de $\text{NO}(\text{g})$ a partir de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ a 25 °C, si $\Delta H_f^\circ = 180,7 \text{ kJ}$ y $\Delta S_f^\circ = 24,7 \text{ J K}^{-1}$. Indica si la reacción es espontánea en esas condiciones. Justifica la respuesta.

Solución:

- A) 1) La notación de la subcapa viene determinada por los valores de los números cuánticos principal n y de orbital l , siendo 5p. 2) Los valores de m_l , número cuántico magnético, van desde $-l$ a $+l$ pasando por el valor 0, es decir, $-1, 0$ y $+1$. 3) La subcapa np se encuentra constituida por 3 orbitales, p_x, p_y y p_z . 4) Al haber en cada orbital p 2 electrones y existir 3 orbitales p, el número máximo de ellos en la subcapa son 6 electrones.
- B) La variación de energía libre se obtiene de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, por lo que, sustituyendo valores y operando, se tiene: $\Delta G^\circ = 180,7 - 298 \cdot 24,7 \cdot 10^{-3} = 172,64 \text{ kJ}$, que al ser positivo pone de manifiesto que la reacción no es espontánea.