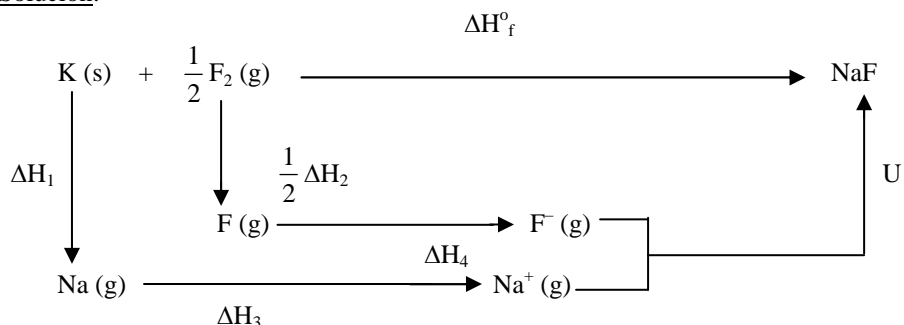


OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dibuja el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red (ΔH_{red}) del KF (s) a partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del KF (s) [$\Delta H_f^\circ(\text{KF})$] = - 567,4 kJ mol⁻¹. Entalpía de sublimación del K(s) [ΔH_s K (s)] = 89,24 kJ mol⁻¹. Entalpía de disociación del F₂ (g) [ΔH_d F₂ (g)] = 159 kJ mol⁻¹. Primera energía de ionización del K(g) [ΔH_{ioniz} K(g)] = 418,9 kJ mol⁻¹. Afinidad electrónica del F(g) [ΔH_{afinid} F(g)] = -328 kJ mol⁻¹.

Solución:



El balance de energías puesto en juego es: $\Delta H_f^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U \Rightarrow$
 $U = \Delta H_f^\circ - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 = -567,4 - 89,24 - 159 - 418,9 + 328 = -916,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Resultado: $U = -916,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 1.- El valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata, AgBr, en agua a 25°C es $2,8 \cdot 10^{-10}$.

a) Calcula la solubilidad del bromuro de plata en agua a 25° C.

b) Si se añaden 5 mg de bromuro de plata a la cantidad de agua necesaria para completar 100 mL de disolución a 25° C. ¿Se disolverá todo el bromuro de plata añadido? Si la respuesta es negativa ¿Qué porcentaje del bromuro de plata añadido quedará sin disolver?

DATOS: A_r (Ag) = 107,9 u; A_r (Br) = 79,9 u.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del AgBr es: $\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{Ag}^+$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S, en moles · L⁻¹, la solubilidad de los iones Ag⁺ y Br⁻ es S.

El producto de solubilidad es el producto de las concentraciones, y en este caso la concentración de las especies ionizadas es igual a su solubilidad, por lo que:

$$K_{ps} = [\text{Br}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2,8 \cdot 10^{-10}} = 5,29 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Los moles de AgBr que se disuelven son: $n = 5 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{187,8 \text{ g}} = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$,

que al encontrarse disueltos en 100 mL de disolución proporciona a esta la concentración:

$$[\text{AgBr}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{2,66 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Al ser la concentración del compuesto poco soluble mayor que el de su solubilidad, ello indica que no todo el compuesto se disuelve.

Se ven los moles disueltos en los 100 mL de disolución y los contenidos en la solubilidad de 100 mL de disolución, y de ellos se obtienen el porcentaje.

Los moles de AgBr añadidos son $2,66 \cdot 10^{-5}$, y los contenidos en 100 mL de disolución son:

$$5,29 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 5,29 \cdot 10^{-6} \text{ moles. Luego, quedan sin disolver:}$$

$$2,66 \cdot 10^{-5} - 5,29 \cdot 10^{-6} = 2,131 \cdot 10^{-5} \text{ moles, siendo el porcentaje: } \% = \frac{2,131 \cdot 10^{-5}}{2,66 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 80,11 \%$$

Resultado: a) $S = 5,29 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; b) Sin disolver el 80,11 %.

CUESTIÓN 3.- 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 amoníaco, NH₃, con una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl.

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



DATOS: K_b = 1,8 x 10⁻⁵.

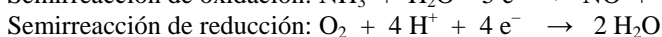
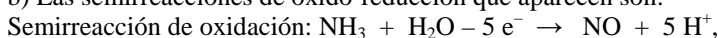
Solución:

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

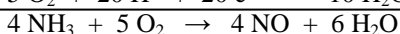
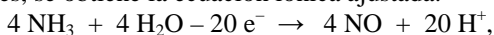
$\text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{aq})$, y la sal NH_4Cl se encuentra totalmente ionizada en la disolución, y por ser el catión amonio, NH_4^+ el ácido conjugado relativamente fuerte de la base amonio, sufre hidrólisis, mientras que el anión cloruro, Cl^- , base extremadamente débil del ácido fuerte clorhídrico no sufre hidrólisis. Luego, en la nueva disolución se cumple la reacción de hidrólisis siguiente:

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, cuya aparición en el seno de la disolución, proporciona a esta un carácter ácido, es decir, un pH inferior a 7.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción que aparecen son:



Multiplicando por 4 y por 5 las semirreacciones de oxidación y reducción, y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



OPCIÓN B

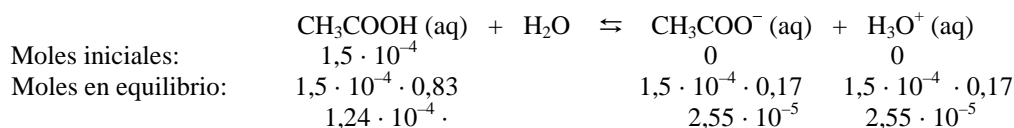
PROBLEMA 1.- En la disolución preparada disolviendo 9 mg de ácido acético, CH₃COOH, en agua hasta completar 300 mL de disolución, se observa que en el equilibrio el 83% de la masa de ácido añadida no se ha disociado, permaneciendo como CH₃COOH en la disolución. A partir de esta información, calcula el valor de la constante de disociación del ácido acético en agua y el pH de la disolución resultante.

DATOS. Masas atómicas: C = 12 u; H = 1,0 u; O = 16 u.

Solución:

Los moles de ácido disueltos son: $n (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}} = \frac{0,009 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$

Los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, sabiendo que se ha ionizado el 17 %, son:



La concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{1,24 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 4,13 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2,55 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la constante ácida del acético y operando se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(8,5 \cdot 10^{-5})^2}{4,13 \cdot 10^{-4}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,5 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 8,5 = 5 - 0,93 = 4,07.$

Resultado: K_a = 1,75 · 10⁻⁵; pH = 4,07.

PROBLEMA 2.- Cuando se añade dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, a una disolución acuosa de ácido sulfúrico que contiene sulfato de hierro (II), $FeSO_4$, se produce una reacción química espontánea. A partir de los valores de los potenciales estándar de reducción:

$E^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = + 1,33 \text{ V}$; $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = + 0,771 \text{ V}$; $E^\circ (Fe^{2+}/Fe) = - 0,44 \text{ V}$.

i) 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, en forma iónica y molecular, la ecuación que representa la reacción química que se produce de forma espontánea.

ii) Calcula el potencial estándar de la reacción global.

Nota. Todas las especies en disolución están en condiciones estándar.

Solución:

i) La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. El par redox $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ es el de potencial estándar de reducción más positivo, y por ello, la especie oxidada es la de mayor poder oxidante, la $Cr_2O_7^{2-}$, provocando la oxidación de la especie reducida de otro par con potencial estándar menos positivo, el Fe^{2+} del par Fe^{3+}/Fe^{2+} a Fe^{3+} , y reduciéndose ella a Cr^{3+} .

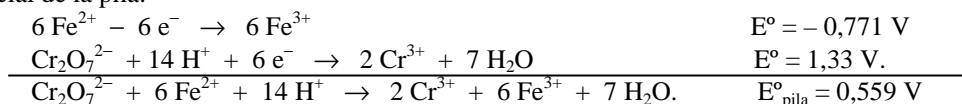
La especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. El ión Fe^{2+} es la especie reductora por reducir al ión $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} oxidándose él a ión Fe^{3+} .

Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar, con sus potenciales son:

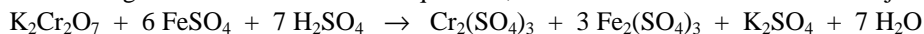
Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} - 1 e^- \rightarrow Fe^{3+}$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6, excepto el potencial, para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:



Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14 H^+ por 7 H_2SO_4 , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



ii) El potencial estándar de la reacción es: $E_r^\circ = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} = 1,33 \text{ V} - 0,771 = 0,559 \text{ V}$.

Resultado: $E^\circ_{reacción} = 0,559 \text{ V}$.

CUESTIÓN 2.- a) Para los valores de los números cuánticos que se indican $n = 4$ y $m_l = 3$, indica:

i) El valor del número cuántico l. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d$

ii) La notación del subnivel electrónico.

iii) El número de orbitales en el subnivel.

iv) El número máximo de electrones en el subnivel. Justifica todas las respuestas.

b) Escribe las configuraciones electrónicas, en estado fundamental, de los elementos X ($Z = 17$) e Y ($Z = 53$). Indica el grupo y periodo de la tabla periódica a los que pertenece cada uno de los elementos. A partir de su posición en la tabla periódica, indica, de forma razonada, el elemento que previsiblemente presentará el valor más negativo de la afinidad electrónica.

Solución:

a) i) Los valores del número cuántico l van desde 1 hasta $n - 1$, luego, si $n = 4$, el valor de l es 3.

ii) La notación del subnivel electrónico es $3s^2 3p^6 3d^{10}$.

iii) El número de orbitales en el subnivel es 9.

iv) El número máximo de electrones que en el subnivel son 18, aunque en este caso hay 16.

b) X ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; Y ($Z = 53$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 6s^5$.

El elemento X se encuentra situado en el período 3 grupo 17, y el elemento Y en el período 6 grupo 17.

La afinidad electrónica es una propiedad periódica que crece al avanzar de izquierda a derecha en un período y al subir en un grupo. Luego, el elemento con valor más negativo, por encontrarse ambos en el mismo grupo, es el X que es el que aparece en la parte más alta del grupo al que pertenecen, el 17.