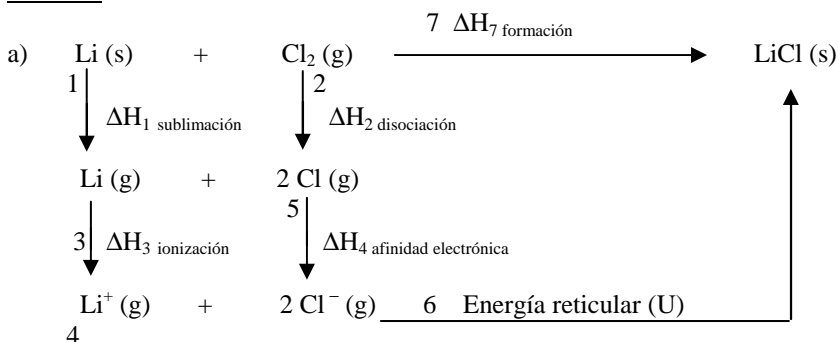


PREGUNTA 1A.- A partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del LiCl(s) [$\Delta H_f \text{LiCl(s)} = -408,3 \text{ kJ mol}^{-1}$]; Entalpía de sublimación del Li(s) [$\Delta H_s \text{Li(s)} = 159,3 \text{ kJ mol}^{-1}$]; Entalpía de disociación del $\text{Cl}_2(\text{g})$ [$\Delta H_d \text{Cl}_2(\text{g}) = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$]; Primera energía de ionización del Li(g) [$\Delta H_{\text{ionizac}} \text{Li} = 520,2 \text{ kJ mol}^{-1}$]; Afinidad electrónica del Cl(g) [$\Delta H_{\text{afinid}} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$].

a) Dibuja el ciclo de Born-Haber para la formación del LiCl(s), a partir de litio metálico y cloro gas.

b) Calcula la energía de red (ΔH_{red}) del LiCl(s).

Solución:



b) La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{7f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U \Rightarrow U = \Delta H_{7f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Rightarrow U = -408,3 - 159,3 - 244 - 520,2 + 349 = -982,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: b) $U = -982,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PREGUNTA 1B.- El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del carbonato de magnesio, MgCO_3 , es de $3,5 \cdot 10^{-8}$. Calcula:

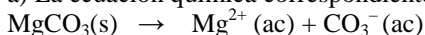
a) La solubilidad molar del carbonato de magnesio, en agua a 25 °C.

b) La masa de carbonato de magnesio, expresada en gramos, necesaria para preparar 100 mL de una disolución saturada de MgCO_3 .

DATOS. Masas atómicas: C = 12 u; O = 16 u; Mg = 24,3 u.

Solución:

a) La ecuación química correspondiente a la disociación iónica del AgBr es:



De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Mg^{2+} y CO_3^{2-} es S.

Del producto de solubilidad se obtiene la solubilidad del compuesto. Despejando la solubilidad, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$K_{ps} = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{P_s} = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-8}} = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Si en 1 L de disolución hay disueltos $1,87 \cdot 10^{-4}$ moles, en 0,1 L se encontrarán disueltos la décima parte, $1,87 \cdot 10^{-7}$ moles, correspondiéndoles la masa:

$$1,87 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (\text{MgCO}_3) \cdot \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{84,3 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ g de MgCO}_3.$$

Resultado: a) $S = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ g de MgCO}_3$.

PREGUNTA 2A.- Para la reacción química general $A + B \rightarrow \text{productos}$, a una temperatura determinada, se obtuvieron los valores de velocidades iniciales a 25 °C que se indican en la tabla:

Experimento	[A] ₀ (M)	[B] ₀ (M)	Velocidad inicial (Ms ⁻¹)
1	0,212	0,102	$3,60 \times 10^{-5}$
2	0,212	0,204	$1,45 \times 10^{-4}$
3	0,313	0,204	$2,14 \times 10^{-4}$

Determina la ecuación de velocidad para la reacción química, indicando el orden de reacción parcial respecto del reactivo A y del reactivo B.

Solución:

La expresión de la ecuación de velocidad de la reacción propuesta es: $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$.

Para determinar el orden parcial de los reactivos A y B, se toman dos experiencias en las que concentración de uno de los reactivos se mantenga constante, se sustituyen los valores y se divide la de mayor velocidad entre la de menor velocidad. En efecto, para las experiencias 1 y 2, se tiene:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [A]_1^m \cdot [B]_1^n$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [A]_2^m \cdot [B]_2^n$;

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{1,45 \cdot 10^{-4}}{3,6 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot 0,212^m \cdot 0,204^n}{k \cdot 0,212^m \cdot 0,102^n} \Rightarrow 4 = 2^n \Rightarrow 2^2 = 2^n \Rightarrow n = 2.$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 2.

Repetiendo la operación anterior entre las experiencias 3 y 2, dividiéndolas después de sustituir valores, se obtiene el orden parcial del reactivo B.

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [A]_2^m \cdot [B]_2^n$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [A]_3^m \cdot [B]_3^n$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la 3 entre la 2:

$$\frac{2,14 \cdot 10^{-4}}{1,45 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 0,460^m \cdot 0,204^n}{k \cdot 0,212^m \cdot 0,204^n} \Rightarrow 1,48 = 1,48^m \Rightarrow m = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 1.

Luego, la ecuación de velocidad de la reacción es: $v = [A] \cdot [B]^2$.

Resultado: $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$; $m = 1$ y $n = 2$.

PREGUNTA 2B.- Se construye una pila galvánica utilizando las semicélulas siguientes:

1) Una lámina de zinc sumergida en una disolución acuosa de Zn^{2+} (ac), 1M;

2) Un hilo de Pt sumergido en una disolución acuosa ácida que contiene MnO_2 (s) en suspensión y $[MnO_4^-] = 1$ M.

a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global que se producen, de forma espontánea, durante el funcionamiento de la pila, ajustadas por el método de ión-electrón en forma iónica. Indica la especie química que actúa como oxidante y la que actúa como reductora durante el funcionamiento espontáneo de la pila.

b) Calcula la fuerza electromotriz (o potencial) de la pila en condiciones estándar.

DATOS. $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$ $E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = +1,70V$.

Solución:

a) A partir de los potenciales estándar de reducción de los electrodos, E° , se identifica la reacción de oxidación y de reducción. En efecto, el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, es el que actúa como ánodo, y en él se produce la oxidación, mientras que el electrodo con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo es el que actúa como cátodo y en él se efectúa la reducción.

La especie química que actúa como oxidante es la que provoca la oxidación de otra, sufriendo ella la reducción. El MnO_4^- oxida al cinc a Zn^{2+} , y se reduce a MnO_2 , es decir, el número de oxidación del manganeso se reduce de +7 a +4.

La especie química que actúa como reductora es la que provoca la reducción de otra, sufriendo ella la oxidación. El Zn reduce al MnO_4^- a MnO_2 , y se oxida a catión Zn^{2+} , es decir, su número de oxidación pasa de 0 a +2.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de reducción: $MnO_4^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$,

Semirreacción de oxidación: $Zn(s) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(ac)$.

Los electrones intercambiados se eliminan multiplicando la primera semirreacción por 2 y la segunda por 3 y sumándolas:

$2MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 6e^- \rightarrow 2MnO_2(s) + 4H_2O$,

$3Zn(s) - 6e^- \rightarrow 3Zn^{2+}(ac)$.

$2MnO_4^-(ac) + 3Zn(s) + 8H^+ \rightarrow 2MnO_2(s) + 3Zn^{2+} + 4H_2O$.

b) El potencial estándar de la pila se obtiene de la expresión:

$E^\circ_{pila} = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ánodo} = E^\circ_{reducción} - E^\circ_{oxidación} = 1,70V - (-0,76)V = 2,46V$.

Resultado: b) $E^{\circ}_{pila} = 2,46 \text{ V}$.

PREGUNTA 3A. La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede llevarse a cabo mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



a) Describe el procedimiento experimental a seguir en el laboratorio para llevar a cabo dicha valoración, indicando el nombre del material de laboratorio utilizado.

b) Para la permanganimetría de una disolución de agua oxigenada, se tomó 1 mL de dicha disolución y se diluyó con agua hasta un volumen final de 20 mL. La valoración exacta de esta disolución consumió, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio. A partir de los cálculos realizados, se obtuvo una concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución inicial de agua oxigenada de 1,275 g H_2O_2 /100 mL. Determina la concentración molar de la disolución de permanganato de potasio utilizado en la valoración.

DATOS. Masas atómicas: H = 1 u; O = 16 u.

Solución:

a) 1.-Se toma un volumen de agua oxigenada, se coloca en una probeta y se diluye con agua destilada. Una pequeña porción de esta disolución se vierte en un erlenmeyer.

2.- Al erlenmeyer se le añade agua destilada y ácido sulfúrico.

3.- Se llena la bureta con la disolución de permanganato de potasio, y se va dejando caer con lentitud esta disolución en el interior del erlenmeyer hasta que se produce y se mantiene el cambio de color.

b) Los moles de H_2O_2 contenidos en el mililitro de disolución son:

$$\text{gramos } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ en } 100 \text{ mL} = 1,275 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 1,275 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{34 \text{ g}} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción es 2 a 5, es decir, 2 moles de KMnO_4 reaccionan con 5 moles de H_2O_2 , luego, los moles de KMnO_4 gastados son:

$$3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles permanganato}}{5 \text{ moles agua oxigenada}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles } \text{KMnO}_4, \text{ correspondiéndole}$$

$$\text{la concentración: } [\text{KMnO}_4] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,015 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M.}$$

Resultado: b) $[\text{KMnO}_4] = 10^{-2} \text{ M}$.

PREGUNTA 3B. La determinación de la concentración de ácido acético, CH_3COOH , en un vinagre comercial puede llevarse a cabo a través de la realización de una valoración ácido-base empleando hidróxido de sodio, NaOH , como reactivo valorante.

a) Indica el nombre del material de laboratorio necesario para llevar a cabo dicha valoración.

b) Propón, de forma razonada, cuál de los dos indicadores que aparecen recogidos en la tabla utilizaría para identificar el punto de equivalencia, indicando el cambio de color que se observaría. Señala el material en el que se colocaría el indicador durante la valoración.

Indicador	Color (medio ácido)	Color (medio básico)	Intervalo pH cambio color
Rojo de clorofenol	Rojo	Azul	4,8 – 6,4
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 – 8,4

Solución.

a) El material a utilizar en la valoración es: Bureta con soporte; Erlenmeyer; Pipeta aforada; Probeta.

b) La reacción de neutralización se completa en el punto de equivalencia, es decir, se consumen totalmente los moles de ácido y base para formar la sal NaCH_3COO que se disuelve totalmente.

De los iones liberados en la disolución de la sal, el catión Na^+ es el ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte NaOH , y no sufre hidrólisis, mientras que el anión CH_3COO^- , es la base conjugada, relativamente fuerte, del ácido débil CH_3COOH , y sufre hidrólisis según la ecuación:

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y la producción de iones hidróxidos son los que proporcionan a la disolución un carácter básico, es decir, un $\text{pH} > 7$. De aquí se deduce que el indicador a emplear es el que cambia de color a $\text{pH} > 7$, el rojo de fenol, que de medio ácido a básico pasa de color amarillo a rojo.

PREGUNTA 4A.

a) Para la reacción: $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{C}_5\text{H}_8 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6 (\text{g}) + 2 \text{HI} (\text{g}) \quad \Delta H^\circ = + 92,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Explica el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$ presente en la mezcla en equilibrio:

i) Elevar la temperatura de la mezcla.

ii) Introducir más $\text{C}_5\text{H}_6 (\text{g})$ en el recipiente que contiene la mezcla.

b) 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, NH_3 , con una disolución acuosa de ácido nítrico, HNO_3 .

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

Solución:

a) i.- Al elevar la temperatura, suministrar calor a un sistema químico, el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce la absorción del calor suministrado, es decir, en el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura hace que los reactivos reaccionen para producir más cantidad de $\text{HI} (\text{g})$ aumentando su concentración.

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de temperatura debido a un aporte energético, desplaza el equilibrio en el sentido en que se absorbe calor.

La reacción es endotérmica (absorbe calor) en el sentido en que se produce $\text{HI}(\text{g})$, por tanto, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia la derecha, hacia donde aumenta la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$.

ii.- La introducción de $\text{C}_5\text{H}_6 (\text{g})$ incrementa su concentración, lo que provoca un aumento de la velocidad de reacción, pues al aumentar el número de partículas se producen más choques eficaces entre ellas y, por ello, un incremento de la velocidad de reacción, por lo que al reaccionar el $\text{C}_5\text{H}_6 (\text{g})$ añadido con el $\text{HI} (\text{g})$, presente, desplaza el equilibrio hacia la izquierda para formar $\text{I}_2 (\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_8 (\text{g})$, provocando una disminución de la concentración de $\text{HI} (\text{g})$.

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento en la concentración de una de las especies desplaza el equilibrio en el sentido en que se consuma esa especie.

Por tanto, un aumento en la concentración de $\text{C}_5\text{H}_6 (\text{g})$ dará lugar a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, hacia donde disminuye la cantidad de $\text{HI} (\text{g})$.

b) La reacción que se produce es: $\text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{HNO}_3 (\text{ac}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{ac})$.

En el punto de equivalencia la sal NH_4NO_3 se encuentra ionizada en sus iones NH_4^+ y NO_3^- , de los que únicamente el ácido conjugado relativamente fuerte NH_4^+ , de la base débil NH_3 , sufre hidrólisis, pues el NO_3^- , es la base conjugada muy débil del ácido muy fuerte HNO_3 , y no se hidroliza. La ecuación de hidrólisis de catión amonio es: $\text{NH}_4^+ (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac})$, siendo los iones oxonios formados los responsables del carácter ácido que adquiere la disolución, es decir, del $\text{pH} < 7$.

PREGUNTA 5B. Los valores de electronegatividad en la escala de Pauling de los átomos H y N son 2,1 y 3,0, respectivamente. A partir de estos datos, deduce el carácter polar o no polar de la molécula NH_3 , que presenta una geometría molecular de pirámide trigonal.

b) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de tres de los posibles isómeros constitucionales que tiene la fórmula molecular C_6H_{14} .

Solución:

a) El nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, por lo que los tres enlaces N–H de la molécula de NH_3 son polares y tienen el mismo momento dipolar.

Dada la geometría de la molécula, los momentos dipolares de los 3 enlaces son iguales, pero al ser una molécula piramidal no se anulan entre sí. En consecuencia, la molécula es polar.

- b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ hexano
 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 2-metil-pentano
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 3-metil-pentano
 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ 2,3-dimetil-butano
 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 2,2-dimetil-butano