

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Haz un esquema del ciclo de Born- Haber para el CaCl_2 y calcula ΔH_f° por mol de CaCl_2 (s) utilizando los valores de las energías de los procesos:

Sublimación del calcio: $178,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Disociación de la molécula de cloro: $243,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

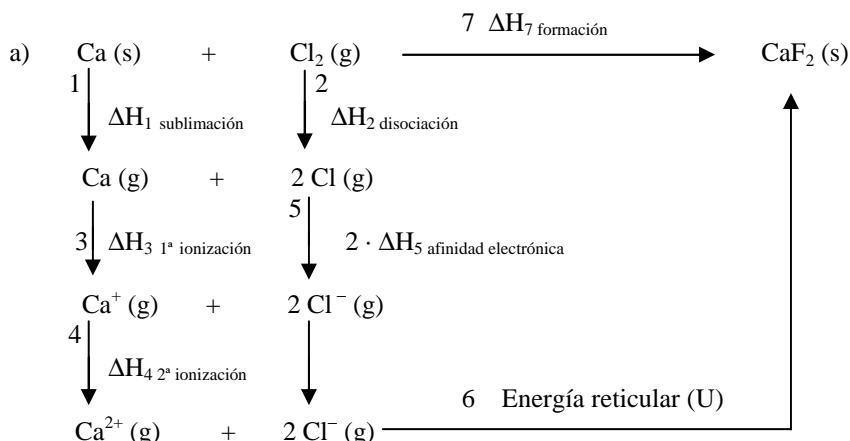
Primera energía de ionización del calcio: $590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Segunda energía de ionización del calcio: $1.145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Afinidad electrónica del cloro: $-348,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de red del CaCl_2 : $-2.223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:



La entalpía de formación se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_{7f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + 2 \cdot \Delta H_5 + U = 178,2 + 243,2 + 590 + 1.145 + 2 \cdot (-348) - 2.223 = -762,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: $-762,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTIÓN 2.- Tomando como ejemplo los elementos del 2º período analiza razonadamente, en función del aumento del número atómico:

a) La variación del radio atómico.

b) La variación de la primera energía de ionización.

Solución:

a) En general, y en particular para el 2º período, el radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha, pues en este sentido aumenta la carga nuclear efectiva y, al ir situándose el electrón diferenciador en el mismo nivel energético, la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador va creciendo y, por ello, se va produciendo una contracción del volumen atómico, o lo que es lo igual, una disminución del radio atómico.

b) La energía de ionización es también una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, por la misma razón expuesta en el apartado anterior, pues al encontrarse el electrón diferenciador más fuertemente atraído por el núcleo, es necesario ir aplicando más cantidad de energía para arrancarlo.

PROBLEMA 1.- Calcula:

a) El pH de 50 mL de una disolución de CH_3COOH del 30 % en masa y densidad $1,04 \text{ g/mL}^{-1}$.

b) El pH de 1 L de una disolución de NaOH de concentración 0,3 M.

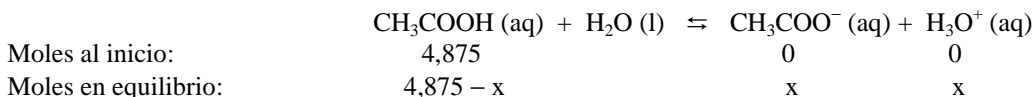
c) El pH de la disolución resultante al añadir al litro de la disolución de NaOH anterior, 500 mL de una disolución 0,4 M de HCl. Considera los volúmenes aditivos.

Solución:

a) 1 L de disolución de ácido acético tiene una concentración molar:

$$1,04 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{64 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}} = 4,875 \text{ M}$$

Como cualquier volumen de una disolución de concentración conocida, ácida o básica, presenta la misma concentración, llamando x a la concentración de iones oxonios que se disocian, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



que sustituidas en la constante ácida del acético, despreciando x en el denominador y operando, resulta:

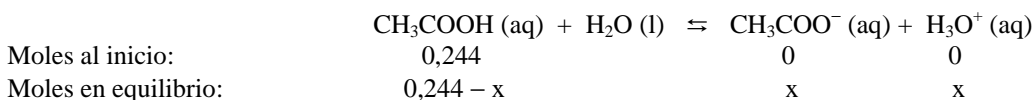
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{4,875 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,875} = 9,37 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Luego, el pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,37 \cdot 10^{-4} = 3 - \log 9,37 = 3 - 0,97 = 2,03.$

También puede resolverse el apartado, determinando los moles de ácido contenidos en los 50 mL de disolución, como se expone a continuación.

Los moles de ácido en los 50 mL son: $n = M \cdot V = 4,875 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,244.$

Llamando x a los moles de ácido que se disocian, los moles de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



cuyas concentraciones son: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,244 - x}{0,05} \text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{0,05} \text{ M}.$

Sustituyéndolas en la K_a del acético, despreciando x en el denominador y operando, resulta:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{x^2}{0,05}}{\frac{0,244 - x}{0,05}} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 \cdot 0,244} = 4,68 \cdot 10^{-4} \text{ moles,}$$

siendo la concentración de los iones oxonios: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{4,68 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 9,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$

Luego, el pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,37 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 9,37 = 3 - 0,97 = 2,03.$

b) Por ser la base NaOH muy fuerte, en disolución se encuentra totalmente ionizada, por lo que la concentración de iones hidróxidos, OH^- , es la misma que la de la disolución, $[\text{OH}^-] = 0,3 \text{ M}.$

Determinando el pOH se calcula el pH despejándolo de la expresión $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, o también puede determinarse la concentración de los iones oxonios, H_3O^+ , despejándolos de la expresión: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] 10^{-14}$ y calculando el menos logaritmo.

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,3 = 0,52$, siendo el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,52 = 13,48.$

La otra forma es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,3} = 3,33 \cdot 10^{-14} \text{ M, correspondiéndole el pH:}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,33 \cdot 10^{-14} = 14 - \log 3,33 = 14 - 0,52 = 13,48.$

c) Se produce la reacción de neutralización: $\text{NaOH (ac)} + \text{HCl (ac)} \rightarrow \text{NaCl (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}.$

Por ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, es decir, al reaccionar un mol de NaOH con 1 mol de HCl, hay que conocer los moles de NaOH y HCl en sus respectivas disoluciones, para saber cuál de ellas se encuentra en exceso y poder calcular el pH de la disolución resultante.

Moles de NaOH: $n = M \cdot V = 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,3 \text{ moles}.$

Moles de HCl: $n' = M' \cdot V' = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,2 \text{ moles}.$

Luego, si reaccionan los 0,2 moles de HCl con 0,2 moles de NaOH, quedan sin reaccionar 0,1 moles de NaOH, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 1,5 L, proporciona a la disolución la

concentración molar: $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,1 \text{ moles NaOH}}{1,5 \text{ L}} = 0,067 \text{ M}$, que es la concentración de los iones OH^-

por encontrarse la base totalmente ionizada, por lo que, al igual que en el apartado anterior, b), el pH se puede obtener de dos formas, aunque aquí se utilizará la primera, es decir:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,067 = 1,17, \text{ siendo el pH: } pH = 14 - pOH = 14 - 1,17 = 12,83.$$

Resultado: a) pH = 2,03; b) pH = 13,48; c) pH = 12,83.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Predí, justificando las respuestas, si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para las siguientes reacciones:

- a) $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}).$
b) $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g}).$

Slución:

a) En esta reacción se produce el paso de tres moles de moléculas gaseosas a 2 moles de moléculas líquidas, por lo que, el sistema ha sufrido un reordenamiento molecular, y al medir la entropía de un sistema su grado de desorden molecular, la reacción propuesta presenta una disminución de su entropía, es decir, $\Delta S^\circ < 0.$

b) Esta reacción, por el contrario, muestra como un mol de moléculas de sólido se transforma en dos moles de moléculas gaseosas, lo que evidencia que ha habido un aumento del desorden molecular del sistema, es decir, se ha producido un incremento de entropía en el sistema, $\Delta S^\circ > 0.$

CUESTIÓN 3.- El agua oxigenada, en medio ácido, cuando actúa como oxidante se reduce a agua y cuando actúa como reductor se oxida a dióxígeno.

- a) **Escribe ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, oxida al sulfuro de plomo (II) a sulfato de plomo (II).**
b) **Escribe ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, reduce al permanganato potásico a manganeso (II).**

Solución:

a) La reacción molecular es: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} (\text{medio } \text{H}^+) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4,$

Semirreacción de oxidación: $\text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-.$

Semirreacción de reducción: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando por 4 la semirreacción de reducción para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-.$$
$$\frac{4 \text{H}_2\text{O}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow 8 \text{H}_2\text{O}}{4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}},$$

y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} (\text{medio } \text{H}^+) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4.$

b) La ecuación molecular de la reacción es:

$$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:

Semirreacción de oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, para eliminar los electrones intercambiados por el permanganato y el agua oxigenada, queda la ecuación iónica ajustada:

$$5 \text{H}_2\text{O}_2 - 10 \text{e}^- \rightarrow 5 \text{O}_2 + 10 \text{H}^+$$
$$\frac{2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}}{2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}},$$

y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, también queda esta ajustada:

$$2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}.$$

PROBLEMA 1.- La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ es $2,1 \cdot 10^{-20}$. Determina la solubilidad del compuesto en agua y expresa el resultado en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S , en $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$, como por cada mol de sal que se disocia produce 1 mol de iones Cu^{2+} y 2 moles de iones OH^- , la solubilidad de los iones Cu^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$2,1 \cdot 10^{-20} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{2,1 \cdot 10^{-20}}{4}} = \sqrt[3]{5,25 \cdot 10^{-21}} = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Multiplicando la solubilidad por el factor de conversión gramos-mol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se obtiene la solubilidad en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1,74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{97,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Resultado: $S = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.