

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Sabiendo que la solubilidad del carbonato de magnesio en agua es $1,87 \cdot 10^{-4}$ M:

- a) Calcula el producto de solubilidad, K_{ps} , de dicha sal.
b) Calcula la solubilidad del carbonato de magnesio en una disolución 0,2 M de carbonato de sodio expresada en $g \cdot L^{-1}$.
c) Indica razonadamente si aparecerá o no aparecerá precipitado al mezclar 20 mL de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M de carbonato de sodio con 20 mL de disolución $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de cloruro de magnesio, $MgCl_2$.
DATOS: $A_r(O) = 16$ u; $A_r(Mg) = 24,3$ u; $A_r(C) = 12$ u.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del carbonato de magnesio es: $MgCO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + Mg^{2+}$.

La solubilidad del carbonato, S, es a su vez la concentración y solubilidad de los iones CO_3^{2-} y Mg^{2+} , siendo el producto de solubilidad: $K_{ps} = [CO_3^{2-}] \cdot [Mg^{2+}] = S \cdot S = S^2 = (1,87 \cdot 10^{-4})^2 = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ moles}^2 \cdot L^{-2}$.

b) La sal soluble en agua Na_2CO_3 se encuentra totalmente disociada, siendo su equilibrio de ionización: $Na_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2 Na^+$, siendo la concentración de iones CO_3^{2-} la de la sal, es decir, 0,2 M, y por el efecto del ión común CO_3^{2-} , el equilibrio de ionización del compuesto $MgCO_3$ se encuentra desplazado hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble.

Si S es la solubilidad del catión Mg^{2+} , y 0,2 M la del anión CO_3^{2-} del carbonato de sodio, mucho mayor que la del carbonato de magnesio, del producto de solubilidad se obtiene el valor de S:

$$K_{ps \text{ } MgCO_3} = S \cdot 0,2 \Rightarrow S = \frac{3,5 \cdot 10^{-8}}{0,2} = 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot L^{-1}, \text{ que expresada en } g \cdot L^{-1} \text{ es:}$$

$$1,75 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles}}{L} \cdot \frac{84,3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot L^{-1}.$$

c) Primero se determinan los moles de $MgCl_2$ contenidos en los 20 mL de disolución acuosa $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, y los moles de Na_2CO_3 contenidos en los 20 mL de disolución acuosa $5 \cdot 10^{-4}$ M.

$$n(MgCl_2) = M \cdot V = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ moles};$$

$$n'(Na_2CO_3) = M \cdot V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ moles}.$$

Al ser el volumen total de la mezcla de ambas disoluciones 40 mL, la concentración de los iones

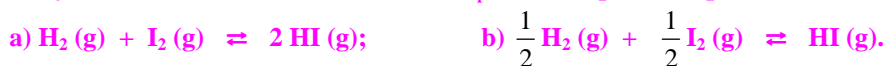
$$CO_3^{2-} \text{ y } Mg^{2+} \text{ en la nueva disolución es: } [CO_3^{2-}] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{1 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,040 \text{ L}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ moles}}{0,040 \text{ L}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Llevando estos valores a la expresión del producto iónico, Q, y comparándolo con el valor de K_{ps} se conoce si se produce o no precipitación.: $Q = [CO_3^{2-}] \cdot [Mg^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 3,125 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$, que al ser algo menor que el valor de K_{ps} pone de manifiesto que no hay precipitación.

Resultado: a) $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-8}$; b) $S = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot L^{-1}$; c) No hay precipitación.

PROBLEMA 2.- Las presiones parciales de H_2 , I_2 y HI en equilibrio a $400^\circ C$ son, respectivamente, 0,150, 0,384 y 1,850 atm. Calcula las constantes K_p a esa temperatura para las reacciones:



Solución:

a) La constante de equilibrio K_p para la primera reacción es:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{1,850^2 \text{ atm}^2}{0,150 \text{ atm} \cdot 0,384 \text{ atm}} = 59,42$$

b) Para la segunda reacción es:

$$K_p = \frac{P_{HI}}{(P_{H_2} \cdot P_{I_2})^{\frac{1}{2}}} = \frac{1,850 \text{ atm}}{(0,150 \text{ atm} \cdot 0,384 \text{ atm})^{\frac{1}{2}}} = 7,71$$

c) Para la tercera reacción:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{0,150 \text{ atm} \cdot 0,384 \text{ atm}}{1,850^2 \text{ atm}^2} = 0,031$$

d) Para la cuarta reacción:

$$K_p = \frac{(P_{H_2} \cdot P_{I_2})^2}{P_{HI}} = \frac{(0,150 \text{ atm} \cdot 0,384 \text{ atm})^2}{1,850 \text{ atm}} = 0,0018$$

Resultado: a) $K_p = 59,42$; b) $K_p = 7,71$; c) $K_p = 0,031$; d) $K_p = 0,0018$.

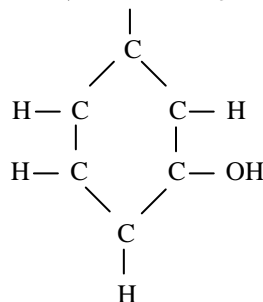
CUESTIÓN 3.- Formula o nombra correctamente los siguientes compuestos:

a) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--NO}_2$; b) 1-etilciclohexan-3-ol; c) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$; e) Ácido dimetilpropanodioico.

Solución:

a) Nitroetano; b) $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ c) 3,5-dimetilheptano; d) 2-pentanona;

e) $\text{HOOC--C}(\text{CH}_3)_2\text{--COOH}$.



OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) Plantea el ciclo de Born-Haber correspondiente a la formación de cloruro de sodio y calcula la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos:

Energía reticular del cloruro de sodio $-769,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de ionización del sodio $493,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

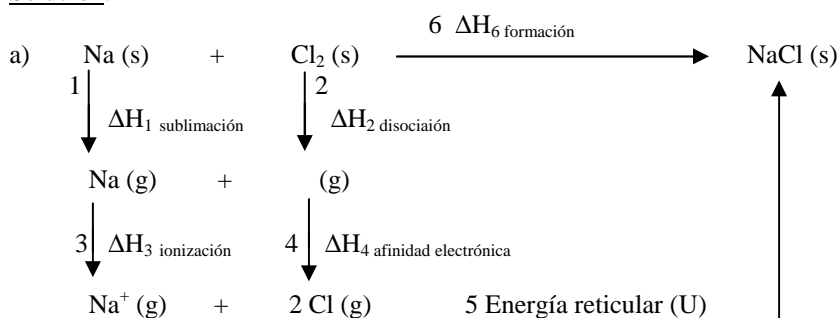
Energía de formación del cloruro de sodio $-411,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de disociación del cloro $242,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de sublimación del sodio $107,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Explica brevemente el significado de cada uno de los números cuánticos e indica sus nombres. Indica los valores que puede adoptar cada uno de ellos.

Solución:



La afinidad electrónica se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{6f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U \Rightarrow \Delta H_4 = \Delta H_{6f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + U)$$

$$\Rightarrow \Delta H_4 = -411,0 - 107,5 - 242,6 - 493,7 + 769,0 = -485,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) El número cuántico principal **n** está relacionado con el tamaño del orbital. A mayor valor de **n**, mayor distancia del electrón respecto al núcleo.

El primer nivel es el de menor energía y los siguientes, cada vez más alejados del núcleo, tienen mayores energías.

Solo puede tomar valores naturales, **n** = 1, 2, 3, 4, 5..., y cada valor designa un nivel.

El número cuántico orbital o del momento angular, **l**, se encuentra relacionado con la forma del orbital que ocupa el electrón, con el módulo del momento y con la energía del orbital.

Puede tomar los valores enteros entre 0 y **n** - 1, asignando cada valor un nivel y a cada uno de ellos se le asigna una letra: **l** = 0 → **s**; **l** = 1 → **p**; **l** = 2 → **d**; **l** = 3 → **f**.

El número cuántico magnético, **m_l**, se encuentra relacionado con la orientación del orbital en el espacio. Sus valores dependen del valor de **l**, y puede tomar todos los valores enteros comprendidos entre -**l** y **l**.

El número cuántico de espín, **m_s**, se encuentra relacionado con el giro del electrón respecto a su eje, lo que genera un campo magnético con dos posibles orientaciones según el sentido del giro.

Solo puede tomar los valores $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$.

PROBLEMA 1.- En un recipiente en el que previamente se ha hecho el vacío se introduce pentacloruro de fósforo y se calienta hasta 450 K, alcanzándose el equilibrio:



a) Determina el valor de **K_p** a esa temperatura sabiendo, que cuando se alcanza el equilibrio el pentacloruro de fósforo se encuentra disociado en un 30 % y la presión total de la mezcla de gases es 1,5 atm.

b) Determina el valor de **K_c** a 450 K.

DATOS: **R** = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Llamando “n” al número inicial de moles de PCl₅ que se introducen en el reactor, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



Moles en el equilibrio: $n \cdot (1 - 0,3)$ $0,3 \cdot n$ $0,3 \cdot n$

El número de moles totales en el equilibrio es: $n_t = n - 0,3 \cdot n + 0,3 \cdot n + 0,3 \cdot n = n + 0,3 \cdot n = n \cdot (1 + 0,3) = 1,3 \cdot n$.

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales a estos moles:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 1,3 \cdot n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 723 \text{ K}} = 0,0169 \text{ moles} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n = \frac{0,0169 \text{ moles}}{1,3} = 0,0123 \text{ moles de PCl}_5.$$

Las fracciones molares de los gases en el equilibrio son:

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{0,0123 \cdot 0,7}{1,3 \cdot 0,0123} = \frac{0,00861}{0,016} = 0,54; \quad \chi_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,0123 \cdot 0,3}{0,016} = 0,23$$

Las presiones parciales de cada gas en la mezcla en equilibrio es:

$$P_{\text{PCl}_5} = 0,54 \cdot 1,5 \text{ atm} = 0,81 \text{ atm}; \quad P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0,23 \cdot 1,5 \text{ atm} = 0,345 \text{ atm, y sustituyendo}$$

estos valores en la expresión de la constante de equilibrio **K_p** sale:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,345^2 \text{ atm}^2}{0,81 \text{ atm}} = 0,147 \text{ atm}.$$

b) De la relación entre **K_p** y **K_c**, siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de **K_c**:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,147 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 723 \text{ K})^1 = 8,72 \text{ M}.$$

Resultado: a) K_p = 0,147; b) K_c = 8,72.

CUESTIÓN 2.- Se hacen reaccionar KClO_3 , CrCl_3 y KOH , produciéndose K_2CrO_4 , KCl y H_2O .

a) Formula e identifica las semirreacciones de oxidación y de reducción, especificando cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.

b) Mediante el método del ión-electrón ajusta las dos semirreacciones, la reacción iónica y la reacción molecular en medio básico.

c) Ajusta $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en medio ácido y justifica si una disolución 1 M de dicromato potásico en medio ácido es capaz de oxidar un anillo de oro.

DATOS: $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$.

Solución:

a) La especie que se oxida, su número de oxidación pasa de + 3 a + 6 y, por tanto, actúa como reductor, es el cromo del compuesto CrCl_3 , mientras que la especie que se reduce, su número de oxidación pasa de + 5 a - 1 y, por ello, actúa como oxidante, es el cloro en el compuesto KClO_3 .

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cr}^{3+} + 8 \text{OH}^- - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$;

Semirreacción de reducción: $3 \text{ClO}_3^- + 9 \text{H}_2\text{O} + 18 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cl}^- + 18 \text{OH}^-$.

$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$.

b) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones intercambiados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Cr}^{3+} + 16 \text{OH}^- - 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$;

$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$.

$\text{ClO}_3^- + 2 \text{Cr}^{3+} + 10 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular y ajustando los cloros, queda ésta ajustada:

$\text{KClO}_3 + 2 \text{CrCl}_3 + 10 \text{KOH} \rightarrow 7 \text{KCl} + 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

c) La semirreacción de reducción es: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,33$

La semirreacción de oxidación que se produciría en el oro es: $\text{Au} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^{3+}$, $E^\circ = -1,50$

El potencial de la reacción que se produciría es: $E^\circ = 1,33 \text{ V} - 1,50 \text{ V} = -0,17 \text{ V}$, que al ser negativo indica que la reacción no es espontánea y, por ello, no se produce la oxidación del oro.