

FASE GENERAL

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La nitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (l), se descompone a 1 atm y 25 °C para formar N_2 (g), CO_2 (g), H_2O (l) y O_2 (g), desprendiendo $1541,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de nitroglicerina:

- Escribe la ecuación química ajustada para la descomposición de la nitroglicerina y calcula la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.
- Calcula la energía liberada en la descomposición de 1 g de nitroglicerina.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; $\Delta H^{\circ}_f[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^{\circ}_f[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H^{\circ}_f C_3H_5N_3O_9(l) = -353,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $6,79 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- A 1,2 g de un mineral de hierro se le añade H_2SO_4 diluido hasta que todo el hierro que contiene el mineral se disuelve como Fe^{2+} (ac). Para oxidar este Fe^{2+} (ac) a Fe^{3+} (ac), en presencia de H_2SO_4 , se consumen 20 mL de disolución acuosa de $KMnO_4$ 0,1 M.

- Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el permanganato se reduce a Mn^{2+} (ac).
- Calcule el porcentaje de hierro en el mineral.

DATOS: A_r (Fe) = 55,85 u.

Resultado: b) 46,5 %.

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución acuosa de cloruro de sodio, NaCl, a la que se añaden gotas de disolución acuosa de nitrato de plata, $AgNO_3$, hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escriba la fórmula química del compuesto que precipita. Se añade a continuación gota a gota disolución acuosa de amoníaco. Indica y explica el cambio que se observa.

CUESTIÓN 4.- A. Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 7$) e Y ($Z = 33$). Indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de esas configuraciones electrónicas, indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más bajo de la primera energía de ionización.

B. Deduce el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas: CCl_4 tetraédrica y H_2O angular.

DATOS: Ángulo de enlace Cl – C – Cl = $109,5^\circ$; Ángulo de enlace H – O – H = $104,5^\circ$.

CUESTIÓN 5.- A. Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NH_4Cl .

B. Complete la siguiente ecuación química: $CH_3 - CH_2OH + H_2SO_4 + Q \rightarrow$

Indica el tipo de reacción química que tiene lugar, nombra el reactivo, nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico de la reacción.

DATOS: $K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2,0 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,20 moles de CO_2 , 0,10 moles de H_2 y 0,16 moles de H_2O . A continuación se establece el siguiente equilibrio a 500 K: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$.

- Si en el equilibrio $[p(H_2O)]_{eq} = 3,51 \text{ atm}$, calcule las presiones parciales en el equilibrio de CO_2 , H_2 y CO .
- Calcule K_p y K_c para el equilibrio a 500 K.

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

Resultado: a) $P_p(CO_2) = 3,895 \text{ atm}$; $P_p(H_2) = 1,845 \text{ atm}$; $P_p(CO) = 0,205 \text{ atm}$; b) $K_c = K_p = 1$.

PROBLEMA 2.- Se mezclan 100 mL de disolución acuosa de HCl (ac) con pH = 2,5 y 100 mL de disolución acuosa de NaOH(ac) con pH = 11,0. Calcule el pH de la disolución resultante. Supón que los volúmenes son aditivos.

Resultado: pH = 2,9666.

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de $KMnO_4(s)$ y se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indique y justifique la observación realizada. A continuación se añaden en

el mismo tubo 5 mL de agua, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indica y justifica la coloración que presenta cada una de las fases.

CUESTIÓN 4.- A. Indique, de forma razonada, el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los números cuánticos: $n = 2$ y $m_s = \frac{1}{2}$.

B. Para la reacción: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 105,5 \text{ kJ}$. Indica y justifica si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

CUESTIÓN 5.- A. Indica, de forma razonada, si la reacción: $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Pb}(\text{s})$, transcurrirá de manera espontánea en el sentido en que está escrita. Se supone que reactivos y productos se encuentran en estados estándar.

B. Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

a) Éter metil propílico; b) 2-propanol; c) 2-penteno; d) 1,1,1-clorodifluoroetano.

DATOS: $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ V}$.

FASE ESPECÍFICA

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Se dispone de los pares Fe^{2+}/Fe y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, con potenciales estándar de reducción $-0,44 \text{ V}$ y $1,23 \text{ V}$, respectivamente. Con ellos se construye una pila voltaica.

- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las semirreacciones de oxidación, de reducción y para la reacción global de la pila voltaica.
- Indica la semirreacción que ocurre en el ánodo y la que ocurre en el cátodo, así como el sentido en el que fluyen los electrones en la pila. Calcula el potencial estándar de la pila.

PROBLEMA 2.- Las entalpías estándar de formación del óxido de bario sólido, BaO , y del peróxido de bario sólido, BaO_2 , son $-553,5$ y $-634,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

- Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción de descomposición del peróxido de bario para dar óxido de bario y oxígeno.
- A una muestra de 500 g de $\text{BaO}_2(\text{s})$ se le suministran 1.200 kJ . Calcula el número de moles de $\text{O}_2(\text{g})$ que se forman y los gramos de $\text{BaO}_2(\text{s})$ que quedan sin reaccionar.

DATOS: $A_r(\text{Ba}) = 137,3 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$. **Resultado: a) 80,8 kJ; b) 5,70 moles O_2 ; no sobra BaO_2 .**

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución acuosa de cloruro de bario (BaCl_2) y, a continuación, gotas de disolución acuosa de carbonato de sodio (Na_2CO_3) hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escriba la fórmula química del compuesto que precipita. Una vez formado el precipitado, se añade gota a gota una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl). Indica y explica el cambio que se observa en el tubo de ensayo.

CUESTIÓN 4.- A. Escriba las configuraciones electrónicas de los átomos e iones: $X(Z = 15)$, X^{3-} , $Y(Z = 33)$ e Y^{3+} . Indica el grupo y período de la tabla periódica a los que pertenece cada uno de los elementos.

B. Las moléculas de CCl_4 y de CHCl_3 presentan geometría molecular tetraédrica. Sin embargo, el CHCl_3 es diez veces más soluble en agua que el CCl_4 . Explica la diferencia de solubilidad en agua de las dos sustancias.

CUESTIÓN 5.- A. Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN.

B. Escriba la ecuación química correspondiente a la oxidación de etanol con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en medio ácido.

Escribe la fórmula semidesarrollada del reactivo orgánico y nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico.

DATO: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Calcula el pH y el pOH de una disolución acuosa obtenida por mezcla de $10,0 \text{ mL}$ de disolución acuosa de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $0,015 \text{ M}$ y $40,0 \text{ mL}$ de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH , $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Supón que los volúmenes son aditivos.

Resultado: pH = 11,96; pOH = 2,04.

PROBLEMA 2.- Para la reacción en equilibrio a 673 K: $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{BrCl}(\text{g})$ $K_c = 7,0$. Si en un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 39,95 g de $\text{Br}_2(\text{g})$ y 17,725 g de $\text{Cl}_2(\text{g})$ a 673 K.

a) Calcula las concentraciones de $\text{Br}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{BrCl}(\text{g})$ en el equilibrio.

b) Calcule la presión total del sistema en equilibrio.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Br}) = 79,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$.

Resultado: a) $[\text{Br}_2] = 0,055 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{BrCl}] = 0,14 \text{ M}$; b) $P = 13,52 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de $\text{KMnO}_4(\text{s})$ y se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indica y justifica la observación realizada. A continuación se añaden en el mismo tubo 5 mL de agua, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indica y justifica la coloración que presenta cada una de las fases.

CUESTIÓN 4.- A) De los siguientes conjuntos de números cuánticos, indica los que son posibles y los que no son posibles. Justifique la respuesta.

a1). $n = 3$; $l = 3$; $m_l = 0$; a2) $n = 2$; $l = 1$; $m_l = 0$; a3) $n = 6$; $l = 5$; $m_l = -1$; a4) $n = 4$; $l = 3$; $m_l = -4$.

B) La descomposición de agua líquida para dar oxígeno e hidrógeno gaseosos, es un proceso endotérmico. Indica, de forma razonada, el intervalo de temperaturas (altas o bajas) en el que es posible realizar la descomposición del agua.

CUESTIÓN 5.- A. Indica si el $\text{O}_2(\text{g})$ oxidará al $\text{Cl}^-(\text{ac})$ a $\text{Cl}_2(\text{g})$ en medio ácido, con formación de agua. Justifica la respuesta.

DATOS: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$.

B. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos: b1) butanona; b2) Trietilamina;

b3) Ácido pentanoico; b4) 1-butino.

FASE GENERAL

OPCIÓN A

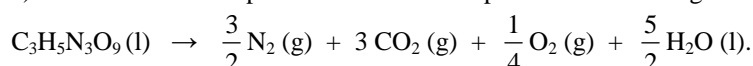
PROBLEMA 1.- La nitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (l), se descompone a 1 atm y 25 °C para formar N_2 (g), CO_2 (g), H_2O (l) y O_2 (g), desprendiendo $1541,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de nitroglicerina:

- Escribe la ecuación química ajustada para la descomposición de la nitroglicerina y calcula la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.
- Calcula la energía liberada en la descomposición de 1 g de nitroglicerina.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la descomposición de la nitroglicerina es la siguiente:



La entalpía estándar de formación de los elementos simples es cero, y aplicando a la ecuación de descomposición de la nitroglicerina la expresión de obtención de la entalpía de reacción, desarrollándola, despejando la entalpía de formación, sustituyendo valores y operando, resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 3 \cdot \Delta H_f^\circ CO_2(g) + \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ H_2O(g) - \Delta H_f^\circ C_3H_5N_3O_9(l) \\ \rightarrow \Delta H_f^\circ C_3H_5N_3O_9(l) &= 3 \cdot \Delta H_f^\circ CO_2(g) + \frac{5}{2} \cdot \Delta H_f^\circ H_2O(g) - \Delta H_r^\circ = 3 \cdot (-393,5) + \frac{5}{2} \cdot (-285,8) - (-1.541,4) = -353,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

b) Si un mol de nitroglicerina desprende 1.541,4 kJ, para conocer la energía que desprende la descomposición de 1 g, basta con dividir los 1.541,4 kJ entre la masa molar de la nitroglicerina, es decir, $1.541,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{227 \text{ g}} = 6,79 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ C_3H_5N_3O_9(l) = -353,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $6,79 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

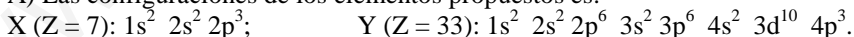
CUESTIÓN 4.- A. Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 7$) e Y ($Z = 33$). Indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de esas configuraciones electrónicas, indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más bajo de la primera energía de ionización.

B. Deduce el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas: CCl_4 tetraédrica y H_2O angular.

DATOS: Ángulo de enlace Cl – C – Cl = $109,5^\circ$; Ángulo de enlace H – O – H = $104,5^\circ$.

Solución:

A) Las configuraciones de los elementos propuestos es:



La situación de cada elemento en la tabla periódica depende de los electrones de la capa de valencia de sus átomos. En el elemento X, la capa de valencia contiene 3 electrones en el orbital 2p, lo que indica que el elemento en cuestión se sitúa en el 2º período grupo 15; y el elemento Y también está llenando los orbitales p, pero del nivel energético 4, lo que indica que el elemento está en el 4º período, grupo 15 por la misma razón anterior.

La energía de ionización es una propiedad periódica que disminuye al bajar en un grupo. Ello se debe a que aunque al bajar en un grupo la carga nuclear aumenta, el electrón se va situando cada vez en un nivel más alejado del núcleo, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón a arrancar va disminuyendo y, en consecuencia, se necesita cada vez menos energía. Luego, la primera energía de ionización más pequeña es la del elemento Y.

B) La geometría de la molécula CCl_4 es tetraédrica con ángulos de enlace Cl – C – Cl de $109,5^\circ$, lo que pone de manifiesto que se trata de un tetraedro regular, por lo que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces (suma vectorial de ellos) es nulo, siendo por ello la molécula apolar. Por el contrario, la molécula de H_2O , con dos pares de electrones no compartidos sobre

el átomo de oxígeno, indica que su geometría es tetraédrica muy distorsionada debido a la interacción entre los pares de electrones compartidos y libres, llegando la distorsión a una geometría angular con el ángulo de enlace H – O – H propuesto. Debido a su geometría, el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces (suma vectorial de ellos) es mayor de cero, por lo que la molécula es polar.

CUESTIÓN 5.- A. Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NH₄Cl.

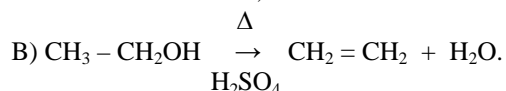
B. Complete la siguiente ecuación química: CH₃ – CH₂OH + H₂SO₄ + Q →

Indica el tipo de reacción química que tiene lugar, nombra el reactivo, nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico de la reacción.

DATOS: K_b(NH₃) = 1,8 x 10⁻⁵.

Solución:

A) La sal cloruro de amonio, NH₄Cl, se encuentra en disolución completamente ionizada, y por ser el catión NH₄⁺ el ácido conjugado fuerte de la base débil NH₄OH, se hidroliza, mientras que el anión cloruro, Cl⁻, es la base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl y no se hidroliza. La ecuación de hidrólisis del catión amonio es: NH₄⁺ (ac) + H₂O ⇌ NH₃ (ac) + H₃O⁺ (ac), y por producirse un incremento de iones oxonios, la disolución tiene carácter ácido.



Es una reacción de eliminación con formación de un doble enlace carbono-carbono. El reactivo es el etanol y el producto de reacción el eteno.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2,0 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,20 moles de CO₂, 0,10 moles de H₂ y 0,16 moles de H₂O. A continuación se establece el siguiente equilibrio a 500 K : CO₂ (g) + H₂ (g) ⇌ CO (g) + H₂O (g).

a) Si en el equilibrio [p(H₂O)]_{eq} = 3,51 atm, calcule las presiones parciales en el equilibrio de CO₂, H₂ y CO.

b) Calcule K_p y K_c para el equilibrio a 500 K.

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

Solución:

a) Si la presión parcial del agua en el equilibrio es 3,51 atm, despejando el número de moles en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3,51 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,17 \text{ moles de H}_2\text{O, lo que pone de manifiesto}$$

que si se introdujo inicialmente 0,16 moles, se ha producido 0,01 mol más, es decir, la reacción ha progresado hacia la derecha.

Al ser la estequiometría de la ecuación 1 a 1, si se ha formado 0,01 moles de H₂O, esos son los moles que se han formado de CO, mientras que de CO₂ y de H₂ han reaccionado esos mismo, siendo los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio:

	CO ₂ (g)	+ H ₂ (g)	⇌	CO (g)	+ H ₂ O (g).
Moles iniciales:	0,20	0,10		0	0,16
Moles en el equilibrio:	0,20 - 0,01	0,10 - 0,01		0,01	0,16 + 0,01
	0,19	0,09		0,01	0,17

y despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se tiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P_p(\text{CO}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,19 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 3,895 \text{ atm};$$

$$P_p(\text{H}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,09 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1,845 \text{ atm};$$

$$P_p(\text{CO}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,01 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L}} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 500 \text{ K}}{2 \cancel{\text{L}}} = 0,205 \text{ atm.}$$

b) Llevando los valores de las presiones parciales a la constante de equilibrio K_p y operando se obtiene el valor: $K_p = \frac{P_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot P_p(\text{CO})}{P_p(\text{CO}_2) \cdot P_p(\text{H}_2)} = \frac{3,51 \cdot 0,205}{3,895 \cdot 1,845} = 0,1$, y de la relación entre las constantes K_p y K_c , sabiendo que $\Delta n = 0$, pues hay el mismo número de moles gaseosos en ambos miembros, 2 moles, se tiene: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = \frac{K_p}{(R \cdot T)^0} = \frac{K_p}{1} = K_p = 0,1$.

Resultado: a) $P_p(\text{CO}_2) = 3,895 \text{ atm}$; $P_p(\text{H}_2) = 1,845 \text{ atm}$; $P_p(\text{CO}) = 0,205 \text{ atm}$; b) $K_c = K_p = 1$.

CUESTIÓN 4.- A. Indique, de forma razonada, el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los números cuánticos: $n = 2$ y $m_s = \frac{1}{2}$.

B. Para la reacción: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 105,5 \text{ kJ}$. Indica y justifica si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

Solución:

A) Si $n = 2$, $l = 0$, hay un orbital 2s con 2 electrones, cada uno de ellos con un $m_s = \frac{1}{2}$, uno positivo y otro negativo. También, si $n = 2$, $l = 1$, hay 3 orbitales 2p, 2p_x, 2p_y y 2p_z con 2 electrones en cada uno de ellos (6 en total), cada uno de los cuales tiene un $m_s = \frac{1}{2}$, uno positivo y otro negativo; luego, el número total de electrones con números cuánticos $n = 2$ y $m_s = \frac{1}{2}$ es 8.

B) Al pasar la reacción de de 1,5 moles gaseosos a sólo 1, es obvio que se ha producido un reordenamiento molecular, por lo que la variación de entropía del sistema es negativa, $\Delta S < 0$. Luego, si ΔH es > 0 y $\Delta S < 0$, la reacción será espontánea si la variación de energía libre de Gibbs, obtenida de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, ha de ser menor que cero, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, y esto nunca puede cumplirse al ser $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, pues resulta que $-T \cdot (-\Delta S)$ es una cantidad positiva que al sumarla a otra positiva, ΔH , el resultado jamás puede ser negativo. Por tanto, sea cual sea la temperatura que se aplique la reacción nunca será espontánea.

CUESTIÓN 5.- A. Indica, de forma razonada, si la reacción: $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Pb}(\text{s})$, transcurrirá de manera espontánea en el sentido en que está escrita. Se supone que reactivos y productos se encuentran en estados estándar.

B. Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

a) Éter metil propílico; b) 2-propanol; c) 2-penteno; d) 1,1,1-clorodifluoroetano.

DATOS: $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ V}$.

Solución:

A) Al ser el potencial del estaño más negativo que el del plomo, el estaño metal se oxida y el ión plomo es el que se reduce. Las semirreacciones de oxido-reducción con sus potenciales incluidos son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Sn} - 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,137 \text{ V}$ (es oxidación, no reducción)

Semirreacción de reducción: $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$ $E^\circ = -0,125 \text{ V}$

Al ser el número de electrones intercambiados iguales, se suman las semirreacciones (con los potenciales) para anularlos, y si el potencial de la pila es positivo la reacción es espontánea en el sentido escrito, y si es negativo es espontánea en el sentido opuesto.

$\text{Sn} - 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,137 \text{ V}$

$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$ $E^\circ = -0,125 \text{ V}$

$\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$ $E^\circ_r = 0,012 \text{ V}$. Al ser el potencial de la reacción positivo, ésta es

espontánea en el sentido escrito.

- B) a) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; b) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$; c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
 d) $\text{CClF}_2 - \text{CH}_3$.

FASE ESPECÍFICA

OPCIÓN A

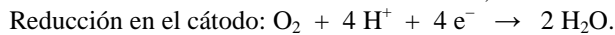
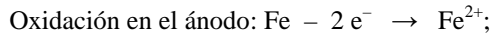
CUESTIÓN 1.- Se dispone de los pares Fe^{2+}/Fe y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, con potenciales estándar de reducción $-0,44 \text{ V}$ y $1,23 \text{ V}$, respectivamente. Con ellos se construye una pila voltaica.

- a) Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las semirreacciones de oxidación, de reducción y para la reacción global de la pila voltaica.
 b) Indica la semirreacción que ocurre en el ánodo y la que ocurre en el cátodo, así como el sentido en el que fluyen los electrones en la pila. Calcula el potencial estándar de la pila.

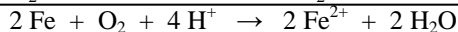
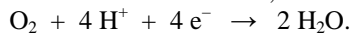
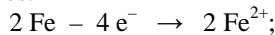
Solución:

a) En toda pila voltaica el ánodo lo constituye el par cuyo potencial estándar de reducción es el más negativo o menos positivo, mientras que el cátodo lo constituye el par de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo. Luego, en el ánodo se produce la oxidación del hierro metálico, mientras que en el cátodo se produce la reducción del oxígeno.

Las semirreacciones de oxido-reducción son:



La reacción global de la pila es la suma de las semirreacciones de oxido-reducción, una vez eliminados los electrones, para lo que se multiplica la semirreacción de oxidación por 2 y se suman las reacciones:



b) En el ánodo ocurre la semirreacción de oxidación, $\text{Fe} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, y la semirreacción de reducción tiene lugar en el cátodo, $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. En la pila los electrones se dirigen desde el ánodo al cátodo a través de un circuito exterior.

El potencial de la pila se obtiene de la expresión $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,23 \text{ V} - 0,44 \text{ V} = 0,79 \text{ V}$.

PROBLEMA 2.- Las entalpías estándar de formación del óxido de bario sólido, BaO , y del peróxido de bario sólido, BaO_2 , son $-553,5$ y $-634,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

- a) Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción de descomposición del peróxido de bario para dar óxido de bario y oxígeno.
 b) A una muestra de 500 g de BaO_2 (s) se le suministran 1.200 kJ . Calcula el número de moles de O_2 (g) que se forman y los gramos de BaO_2 (s) que quedan sin reaccionar.

DATOS: $A_r(\text{Ba}) = 137,3 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{BaO}_2) = 169,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La reacción de descomposición del peróxido de bario es: $\text{BaO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{BaO}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$,

y la entalpía de la reacción se determina por la expresión $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, que desarrollada es $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ BaO}(\text{s}) - \Delta H_f^\circ \text{ BaO}_2(\text{s})$, pues los elementos simples o moleculares no tienen entalpía de formación cero. Sustituyendo en la expresión anterior las variables por sus valores y operando se tiene: $\Delta H_r^\circ = -553,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-634,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 80,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Del apartado anterior se deduce que para descomponer 1 mol de BaO_2 se necesita suministrar $80,8 \text{ kJ}$, luego pasando los gramos de BaO_2 a moles y multiplicándolos por los $80,8 \text{ kJ}$, se determinan los kJ necesarios para descomponer toda la muestra de BaO . La cantidad de energía que se necesita es:

$$500 \text{ g } \text{BaO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{BaO}_2}{169,3 \text{ g } \text{BaO}_2} = 2,85 \text{ moles de } \text{BaO}_2$$

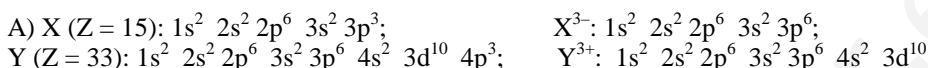
Al necesitar un mol de BaO_2 80,8 kJ para descomponerse, los 2,85 moles necesitarán $80,8 \text{ kJ} \cdot 2 = 230,28 \text{ kJ}$, de donde se deduce que si se suministra a estos moles 1.200 kJ, todo el peróxido de bario se descompone, y además, como por cada mol de peróxido se produce medio mol de O_2 , de los 2,85 moles de BaO_2 producirán el doble de moles de oxígeno, es decir, $2,85 \text{ moles} \cdot 2 = 5,70 \text{ moles de } \text{O}_2$.

Resultado: a) 80,8 kJ; b) 5,70 moles O_2 ; no sobra BaO_2 .

CUESTIÓN 4.- A. Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos e iones: X (Z = 15), X^{3-} , Y (Z = 33) e Y^{3+} . Indica el grupo y período de la tabla periódica a los que pertenece cada uno de los elementos.

B. Las moléculas de CCl_4 y de CHCl_3 presentan geometría molecular tetraédrica. Sin embargo, el CHCl_3 es diez veces más soluble en agua que el CCl_4 . Explica la diferencia de solubilidad en agua de las dos sustancias.

Solución:



El elemento X llenando el nivel de valencia 3 se encuentra situado en el tercer período, y al estar completando el orbital 3p en el que posee 3 electrones, se encuentra en el grupo 14. Este elemento es el fósforo, P.

El elemento Y se encuentra situado en el cuarto período, su nivel de valencia es el 4, y por estar completando el orbital 4p, en el que aparecen 3 electrones, se sitúa también en el grupo 14. El elemento es el arsénico, As.

b) En la molécula CCl_4 los enlaces C — Cl son polares, pero debido a la geometría de la molécula, tetraédrica regular, el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces es cero, siendo la molécula apolar y de ahí, su elevada insolubilidad en agua. Por el contrario, en la molécula CHCl_3 , hay 3 enlaces muy polarizados, los tres enlaces C — Cl, y otro casi apolar, el C — H, y debido a ello, la geometría de la molécula es tetraédrica distorsionada, por lo que, el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces es mayor de cero, siendo la molécula polar. Las moléculas polares del CHCl_3 interaccionan con las moléculas polares del agua aumentando su solubilidad con respecto a la de CCl_4 .

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Calcula el pH y el pOH de una disolución acuosa obtenida por mezcla de 10,0 mL de disolución acuosa de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 0,015 M y 40,0 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, $7,5 \times 10^{-3}$ M. Supón que los volúmenes son aditivos.

Solución:

Las bases $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y NaOH, muy fuertes, se encuentran totalmente disociadas en disolución, siendo sus equilibrios de disociación:



y determinando los moles totales de iones hidróxidos en la suma de ambas disoluciones, y dividiéndolos por el volumen total de la disolución formada al mezclarlas, se obtiene la concentración de dichos iones, a partir de la cual, se determina el pOH y pH de la nueva disolución.

Los moles de OH^- en la disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ son, según la estequiometría de la ecuación, el doble que el de los iones Ba^{2+} y que los del hidróxido, es decir, $n(\text{OH}^-) = 2 \cdot n(\text{Ba}^{2+}) = 2 \cdot M \cdot V = 2 \cdot 0,015 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 1,5 \cdot 10^{-4}$, y los moles de OH^- en la disolución de NaOH son los mismo que los del catión Na^+ y que los del hidróxido: $n(\text{OH}^-) = M' \cdot V' = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 3 \cdot 10^{-4}$ moles, siendo los moles totales de OH^- al mezclar las disoluciones $n_t = 1,5 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-4} = 4,5 \cdot 10^{-4}$, y por encontrarse en un volumen total de 50 mL, la disolución presenta una concentración de estos iones

$$\text{igual a } [\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,050 \text{ L}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

De la relación $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ se calcula la concentración de iones oxonios, y de ellos el pH de la nueva disolución: $[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{9 \cdot 10^{-3}} = 1,1 \cdot 10^{-12} M$, siendo el pH de la disolución:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1,1 \cdot 10^{-12} = 12 - \log 1,1 = 12 - 0,04 = 11,96.$$

De la relación $pH + pOH = 14$, se determina el valor del pOH: $pOH = 14 - pH = 14 - 11,96 = 2,04$.

Resultado: pH = 11,96; pOH = 2,04.

CUESTIÓN 4.- A) De los siguientes conjuntos de números cuánticos, indica los que son posibles y los que no son posibles. Justifique la respuesta.

a1). $n = 3; l = 3; m_l = 0$; a2) $n = 2; l = 1; m_l = 0$; a3) $n = 6; l = 5; m_l = -1$; a4) $n = 4; l = 3; m_l = -4$.

B) La descomposición de agua líquida para dar oxígeno e hidrógeno gaseosos, es un proceso endotérmico. Indica, de forma razonada, el intervalo de temperaturas (altas o bajas) en el que es posible realizar la descomposición del agua.

Solución:

A) Los valores que pueden tomar los cuatro números cuánticos son: $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$; $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; luego, comparando los números cuánticos que se pide con los expresados anteriormente, puede conocerse los que son válidos de los que no lo son.

a1) ($n = 3, l = 3$ y $m_l = 0$) no es válido por presentar l el mismo valor que n , y según se expuso al inicio de la respuesta, esto es imposible.

a2) ($n = 2, l = 1; m_l = 0$) es un conjunto de números cuánticos válido por estar comprendido todos los valores entre los expuestos al inicio de la pregunta que son los correctos.

a3) ($n = 6, l = 5, m_l = -1$) también es un conjunto de números cuánticos válido por encontrarse sus valores dentro de los expuestos al inicio de la pregunta.

a4) ($n = 4, l = 3, m_l = -4$) no es un conjunto de números cuánticos válido, pues m_l no puede tener nunca el mismo valor absoluto que el número cuántico n .

B) La descomposición del agua líquida es, además de un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$, es un proceso en el que se produce un incremento del desorden molecular, pues se pasa de un mol de agua líquida a mol y medio de gas, luego $\Delta S > 0$.

Un proceso es espontáneo cuando la variación de energía libre de Gibbs es negativa, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Analizando la expresión, se llega a la conclusión de que el proceso será espontáneo a altas temperaturas, pues si en estas condiciones el producto $T \cdot (\Delta S)$ es superior al valor de ΔH , la expresión anterior (variación de energía libre) es negativa.

CUESTIÓN 5.- A. Indica si el $O_2(g)$ oxidará al $Cl^-(ac)$ a $Cl_2(g)$ en medio ácido, con formación de agua. Justifica la respuesta.

DATOS: $E^\circ(O_2/H_2O) = +1,23 V$; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = +1,36 V$.

B. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos: b1) butanona; b2)

Trietilamina;

b3) Ácido pentanoico; b4) 1-butino.

Solución:

A) El O_2 , por tener un potencial estándar de reducción positivo, pero de menor valor que el del cloro, no puede nunca oxidar al ión cloruro, Cl^- , sino que sería al revés, el Cl_2 , es el que por el valor de su potencial estándar de reducción, oxida al H_2O a O_2 molecular.

B) b1) $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$;

b2) $(CH_3 - CH_2)_3 - N$;

b3) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$;

b4) $CH \equiv C - CH_2 - CH_3$.