

- Instrucciones:**
- a) **Duración: 1 hora y 30 minutos.**
 - b) Elija y desarrolle una opción completa, sin mezclar cuestiones de ambas. Indique, **claramente**, la opción elegida.
 - c) No es necesario copiar la pregunta, basta con poner su número.
 - d) Se podrá responder a las preguntas en el orden que desee.
 - e) Puntuación: Cuestiones (nº 1,2,3 y 4) hasta 1'5 puntos cada una. Problemas (nº 5 y 6) hasta 2 puntos cada uno.
 - f) Exprese sólo las ideas que se piden. Se valorará positivamente la concreción en las respuestas y la capacidad de síntesis.
 - g) Se permitirá el uso de calculadoras que no sean programables, gráficas ni con capacidad para almacenar o transmitir datos.

OPCIÓN A

- 1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Nitrito de plata b) Hidróxido de magnesio
c) 1,1-Dicloroetano d) MoO_3 e) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ f) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$
- 2.- Supongamos que los sólidos cristalinos NaF, KF y LiF cristalizan en el mismo tipo de red.
 - a) Escriba el ciclo de Born-Haber para el NaF.
 - b) Razone cómo varía la energía reticular de las sales mencionadas.
 - c) Razone cómo varían las temperaturas de fusión de las citadas sales.
- 3.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, compuesto poco soluble.
 - a) Escriba la expresión del producto de solubilidad para este compuesto.
 - b) Deduzca la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad.
 - c) Razone cómo varía la solubilidad del hidróxido al aumentar el pH de la disolución.
- 4.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 - a) La entalpía de formación estándar del mercurio líquido, a 25 °C, es cero.
 - b) Todas las reacciones químicas en que $\Delta G < 0$ son muy rápidas.
 - c) A -273 °C la entropía de una sustancia cristalina pura es cero.
- 5.- El gas cloro se puede obtener por reacción de ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose simultáneamente dióxido de nitrógeno y agua.
 - a) Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
 - b) Calcule el volumen de cloro obtenido, a 17 °C y 720 mm de mercurio, cuando reaccionan 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0'5 M con ácido nítrico en exceso.Dato: $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 6.- Disponemos de dos matraces: uno contiene 50 mL de una disolución acuosa de HCl 0'10 M, y el otro, 50 mL de una disolución acuosa de HCOOH diez veces más concentrado que el primero. Calcule:
 - a) El pH de cada una de las disoluciones.
 - b) El volumen de agua que se debe añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.Dato: $K_a(\text{HCOOH}) = 1'8\cdot 10^{-4}$.

- Instrucciones:**
- a) Duración: 1 hora y 30 minutos.
 - b) Elija y desarrolle una opción completa, sin mezclar cuestiones de ambas. Indique, **claramente**, la opción elegida.
 - c) No es necesario copiar la pregunta, basta con poner su número.
 - d) Se podrá responder a las preguntas en el orden que desee.
 - e) Puntuación: Cuestiones (nº 1,2,3 y 4) hasta 1'5 puntos cada una. Problemas (nº 5 y 6) hasta 2 puntos cada uno.
 - f) Expresar sólo las ideas que se piden. Se valorará positivamente la concreción en las respuestas y la capacidad de síntesis.
 - g) Se permitirá el uso de calculadoras que no sean programables, gráficas ni con capacidad para almacenar o transmitir datos.

OPCIÓN B

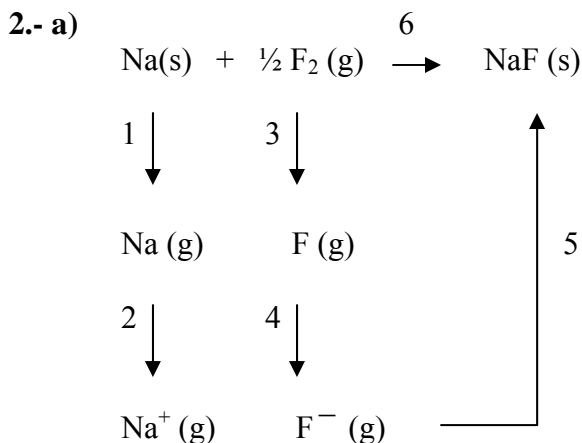
- 1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Peróxido de rubidio b) Hidrogenocarbonato de calcio
c) Butanona d) BeH_2 e) HClO_4 f) CH_3CONH_2
- 2.- Un tubo de ensayo contiene 25 mL de agua. Calcule:
a) El número de moles de agua.
b) El número total de átomos de hidrógeno.
c) La masa en gramos de una molécula de agua.
Datos: Densidad del agua = 1 g/mL. Masas atómicas: O = 16; H = 1.
- 3.- a) Escriba la configuración electrónica de los iones S^{2-} y Fe^{2+} .
b) Indique un catión y un anión que sean isoelectrónicos con S^{2-} .
c) Justifique por qué la segunda energía de ionización del magnesio es mayor que la primera.
- 4.- a) Ordene de menor a mayor acidez las disoluciones acuosas de igual concentración de HNO_3 , NaOH y KNO_3 . Razone su respuesta.
b) Se tiene un ácido fuerte HA en disolución acuosa. Justifique qué le sucederá al pH de la disolución al añadir agua.
- 5.- En un recipiente de 1 litro de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0'1 mol de NO, 0'05 moles de H_2 y 0'1 mol de agua. Se calienta el matraz y se establece el equilibrio:
$$2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Sabido que cuando se establece el equilibrio la concentración de NO es 0'062 M, calcule:
a) La concentración de todas las especies en el equilibrio.
b) El valor de la constante K_c a esa temperatura.
- 6.- Para la reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{l}) + \text{HCl}(\text{g})$
a) Calcule la entalpía de reacción estándar a 25 °C, a partir de las entalpías de enlace y de las entalpías de formación en las mismas condiciones de presión y temperatura.
b) Sabiendo que el valor de ΔS° de la reacción es $11'1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y utilizando el valor de ΔH° de la reacción obtenido a partir de los valores de las entalpías de formación, calcule el valor de ΔG° , a 25 °C.
Datos: $\Delta H_f^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74'8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})] = -82'0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92'3 \text{ kJ/mol}$.
Entalpías de enlace en kJ/mol: (C-H) = 414; (Cl-Cl) = 243; (C-Cl) = 339; (H-Cl) = 432.



SOLUCIONES QUÍMICA JUNIO 10 OPCIÓN A

- 1.-a) AgNO_2
- b) Mg(OH)_2
- c) $\text{CH(Cl)}_2\text{CH}_3$
- d) Trióxido de molibdeno
- e) Fosfato cálcico
- f) 1,2-etanodiol



El proceso de formación de un mol de NaF(s) consta de las siguientes etapas:

1. Sublimación de los átomos de Na(s) , se absorbe la energía de sublimación (+ES)
2. Ionización de los átomos Na(g) , se absorbe la energía de ionización (+EI)
3. Disociación de medio mol de $\text{F}_2(\text{g})$, se absorbe media energía de disociación (+1/2ED)
4. Ionización de un mol de F(g) , se desprende la afinidad electrónica (-AE)
5. Formación de un mol de NaF(s) a partir de los iones, se desprende la energía reticular (-ER)
6. proceso directo de formación, se desprende la energía de formación del NaF(s) (-EF), lo que significa que el NaF(s) es estable

Hemos asignado el signo positivo a la energía absorbida y el negativo a la desprendida. La energía puesta en juego en el proceso ha de ser la misma por ambos caminos, por lo tanto:

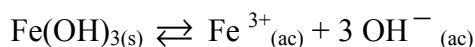
$$EF = ES + EI + \frac{1}{2} ED - AE - ER$$

b) la energía reticular de estos compuestos varía según el orden $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$, ya que suponiendo que cristalizan en el mismo tipo de red y puesto que la carga de los iones es la misma en todos los casos, (-1) para el anión y (+1) para el catión, y puesto que el tamaño del anión es el mismo (anión fluoruro), la única diferencia entre ellos está en el tamaño del catión. El tamaño del catión aumenta en este orden $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ y la energía reticular es menor cuanto mayor sea el radio del catión, ya que habrá más distancia de separación entre las cargas eléctricas, por lo que la interacción es menor y es menor la energía que se libera cuando se produce la formación de 1 mol de compuesto cristalino (energía reticular).

c) La temperatura de fusión es mayor cuanto mayor es la energía reticular ya que se necesita una energía mayor para separar los iones entre sí y sacarlos de la red cristalina

sólida hasta hacer desaparecer dicha red o estructura (proceso de fusión); por tanto, el orden de temperatura de fusión será $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$ el mismo que el orden de energía reticular.

3.-a) La ecuación del equilibrio de solubilidad de esta sustancia es



la expresión del producto de solubilidad (constante de equilibrio) es

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}_{(ac)}] \cdot [\text{OH}^{-}_{(ac)}]^3$$

b) Llamamos solubilidad a la concentración de compuesto disuelto en una disolución que está en equilibrio con el sólido; por tanto,

$$[\text{Fe}^{3+}_{(ac)}] = s$$

$$[\text{OH}^{-}_{(ac)}] = 3s$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}_{(ac)}] \cdot [\text{OH}^{-}_{(ac)}]^3 = s \cdot (3s)^3 = 9s^4$$

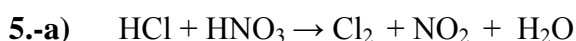
$$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{9}}$$

c) Al aumentar el pH de la disolución, disminuirá la concentración de iones H_3O^+ y aumentará la concentración de iones OH^- ; por tanto, el equilibrio de solubilidad de este compuesto se desplazará hacia la izquierda para compensar (principio de Le Chatelier) este aumento en la concentración de OH^- y por tanto el compuesto se hará más insoluble (la solubilidad será menor).

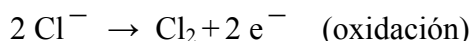
4.-a) Verdadero, por convenio, la entalpía de formación estándar de un elemento en estado natural es cero y el mercurio en estado natural es líquido.

b) Falso, el signo de ΔG nos indica la espontaneidad de un proceso y esto es una cuestión que nada tiene que ver con la rapidez con la que ocurre dicho proceso; una reacción química puede ser muy rápida y sin embargo no ser espontánea, o al revés. Si $\Delta G < 0$ entonces la reacción es espontánea pero no podremos decir nada acerca de la velocidad de esta reacción.

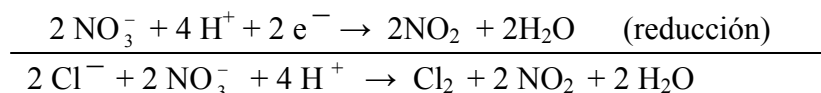
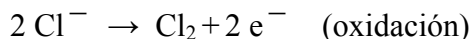
c) Verdadero, la entropía es una medida del grado de desorden de un sistema, la entropía es menor cuando el sistema está ordenado disminuyendo con la temperatura. El caso que se presenta de un sistema cristalino a $-273 \text{ }^\circ\text{C} = 0 \text{ K}$ es el caso límite que se podría alcanzar ya que en ese caso las partículas que constituyen la red cristalina estarían totalmente en reposo y esto es una situación inalcanzable a la que le correspondería el valor cero para la entropía del sistema.



En primer lugar se localiza los elementos que cambian de estado de oxidación, en este caso se trata de la oxidación del cloro que pasa de (1-) a (0). Por otro lado, el nitrógeno se reduce ya que pasa de (5+) a (4+), planteamos las semireacciones iónicas y las ajustamos sabiendo que en medio ácido se añade H_2O donde falte oxígeno y H^+ donde falte hidrógeno



multiplicamos la reducción x2 para ajustar los electrones transferidos y sumamos para obtener la ecuación iónica ajustada



traspasamos los coeficientes de la reacción iónica ajustada a la molecular



b) Calculamos los moles de ácido clorhídrico (HCl)

$$n = M \cdot V = 0,5 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

como vemos en la reacción iónica ajustada, 2 mol de ácido clorhídrico se oxidan a 1 mol de cloro. Establecemos la proporción

$$\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} = \frac{0,05 \text{ mol HCl}}{x} \quad x = 0,0025 \text{ mol Cl}_2$$

calculamos el volumen que ocupan a 17°C (290 K) y 720 mmHg (0,95 atm)

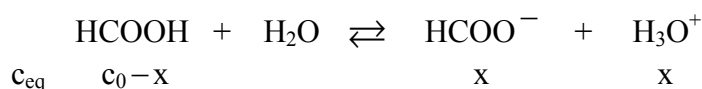
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,025 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 290 \text{ K}}{0,95 \text{ atm}} = 0,625 \text{ L}$$



El ácido clorhídrico es en un ácido fuerte que se encuentra totalmente disociado en disoluciones acuosas diluidas, como es monoprotónico la concentración de iones H_3O^+ coincide con la inicial del ácido

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1 = 1$$

formulamos el equilibrio de disociación del ácido fórmico en el agua y establecemos las concentraciones de cada especie en el equilibrio en función de la concentración inicial del ácido c_0 y de las concentraciones de cada especie iónica a las que llamaremos x



formulamos la constante de equilibrio del ácido

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad \text{sustituyendo} \quad 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{1 - x}$$

Si se resuelve esta ecuación de segundo grado se obtienen dos soluciones, una negativa que no tenemos en cuenta por no tener significado químico, y otra solución $x = 1,3 \cdot 10^{-2}$. Por tanto, tenemos $[H_3O^+] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,3 \cdot 10^{-2}) = 1,9$$

b) Se trata de calcular la concentración de la disolución de HCl que tendrá un $pH = 1,9$; es decir, $[H_3O^+] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; por tanto, la disolución de HCl que buscamos tendrá una concentración $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Calculamos el número de moles de HCl que hay en 50 mL 0,1 M

$$n = M \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$

conocida la nueva molaridad ($1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$), calculamos el volumen para que contenga los moles anteriormente calculados

$$V = \frac{n}{M} = \frac{0,005 \text{ mol}}{1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = 0,385 \text{ L} \quad (385 \text{ mL})$$

calculamos el volumen de agua que hay que añadir

$$V = 385 \text{ mL} - 50 \text{ mL} = 335 \text{ mL}$$



SOLUCIONES QUÍMICA JUNIO 10 OPCIÓN B

- 1.-a) Rb_2O_2
- b) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- c) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- d) Hidruro de berilio
- e) Ácido perclórico
- f) Etanoamida

2.-a) Utilizando la densidad del agua se calcula la masa de agua contenida en 25 mL

$$m = V \cdot d = 25 \text{ mL} \cdot 1 \text{ g mL}^{-1} = 25 \text{ g}$$

teniendo en cuenta que la masa molar del agua es $M_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$, calculamos el número de moles

$$n = \frac{m}{M_m} = \frac{25 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 1,4 \text{ mol}$$

b) En primer lugar se determina el número de moléculas H_2O

$$N = n \cdot N_A = 1,4 \text{ mol} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1} = 8,43 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

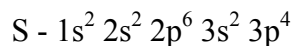
Como cada molécula de H_2O tiene dos átomos de hidrógeno, tendremos

$$n^\circ \text{ at H} = 8,43 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot 2 = 1,68 \cdot 10^{24} \text{ átomos de H}$$

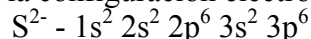
c) Conocemos que $6 \cdot 10^{23}$ moléculas de H_2O (1mol H_2O) tienen una masa de 18 g (1mol H_2O); por tanto la masa de una molécula será

$$m = \frac{18 \text{ g}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

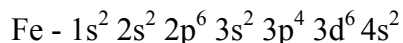
3.-a) El azufre es un elemento del período 3 y grupo 16; por tanto su configuración electrónica es



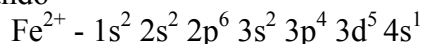
Así, el ion S^{2-} tendrá una configuración electrónica como la anterior pero con dos electrones más; es decir, tendrá la configuración electrónica del gas noble siguiente al S



El hierro es un elemento del período 4 y grupo 8; por tanto su configuración electrónica es



Así, el ion Fe^{2+} tendrá una configuración electrónica como la anterior pero con dos electrones menos. Hay que tener en cuenta que este caso pertenece a la excepción de los orbitales d semilleros quedando



b) El S^{2-} tiene 18 electrones por tanto un catión con este número de electrones será el K^+ ya que K ($Z=19$) está en el período 4 y grupo 1
 Un anión isoelectrónico será Cl^- ya que Cl ($Z=17$) está en el mismo período (período 3) que S pero en un grupo posterior (grupo 17)

c) Esto se puede justificar teniendo en cuenta que:

- Al quitar un electrón de un átomo neutro para formar un ion monopositivo, disminuyen las repulsiones interelectrónicas y por tanto se requiere mayor energía para arrancar el siguiente electrón.
- La carga nuclear efectiva es mayor en la segunda extracción, ya que aunque el valor de Z sigue siendo igual, ahora al haber un electrón menos, el apantallamiento es menor, por tanto, la fuerza de atracción sobre los electrones externos será mayor.

4.-a) El HNO_3 es un ácido fuerte con lo que su pH es menor que 7.

El KNO_3 es una sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte, por lo tanto, no hidroliza a la molécula de agua, su pH es igual a 7.

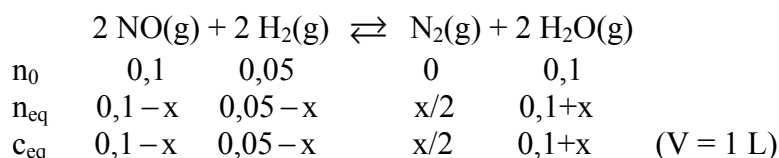
El $NaOH$ es una base fuerte con lo que su pH es mayor que 7.

El orden solicitado de menor a mayor acidez es el siguiente:



b) Al añadir agua a una disolución de un ácido fuerte, prácticamente no cambia el número de moles de H_3O^+ , sin embargo, estamos aumentando el volumen con lo que disminuirá la concentración de iones H_3O^+ por lo que el pH aumentará.

5.-a) Si llamamos x al número de moles de NO que reaccionan



como sabemos que en el equilibrio la concentración de NO es 0,062 M

$$0,1 - x = 0,062 \quad x = 0,1 - 0,062 = 0,038 \text{ mol}$$

calculamos la concentración de cada especie en el equilibrio

$$[NO]_{eq} = 0,062 M$$

$$[H_2]_{eq} = 0,05 - 0,038 = 0,012 M$$

$$[N_2]_{eq} = \frac{0,038}{2} = 0,019 M$$

$$[H_2O]_{eq} = 0,1 + 0,038 = 0,138 M$$

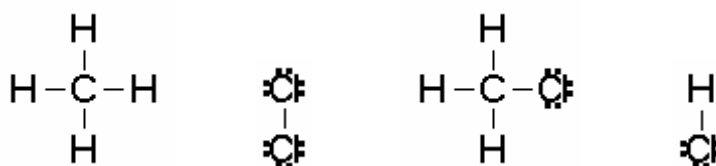
b) Calculamos el valor de K_c

$$K_c = \frac{[N_2][H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2} = 653,7$$

6.- a) Podemos calcular la entalpía de una reacción mediante un balance termodinámico entre los enlaces rotos y los enlaces formados:

$$\Delta H_r^\circ = \sum(\text{Energía enlaces rotos}) - \sum(\text{Energía enlaces formados})$$

Realizamos las estructuras de Lewis de todos los reactivos y productos



como vemos se rompen 1 enlace C-H y 1 enlace Cl-Cl y se forman 1 enlace C-Cl y 1 enlace Cl-H, por lo tanto

$$\Delta H_f^\circ = 414 + 243 - (339 + 432) = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía estándar de una reacción se puede calcular partiendo de las entalpías estándar de formación de los compuestos que intervienen en ella, según la siguiente ecuación

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ[CH_3Cl] + \Delta H_f^\circ[HCl] - (\Delta H_f^\circ[CH_4] + \Delta H_f^\circ[Cl_2])$$

$$\Delta H_r^\circ = -82 - 92,3 - (-74,8 + 0) = -99,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La diferencia que puede observarse en el valor de la entalpía de reacción es debida a que el cálculo por el método de las entalpías de enlace no es exacto, ya que los valores de las energías de rotura de los enlaces, son valores medios. El método de las entalpías de formación sí da el valor exacto.

b) Calculamos

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

En este caso es muy importante observar las unidades de las magnitudes anteriores ya que una viene dada en kJ y otra en J por lo que se debe de realizar un cambio de unidades

$$\Delta S^\circ = 11,1 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0,0111 \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G = -99,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0,0111 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -102,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$