

Indicaciones de resolución

Se resuelven las dos opciones completas. En cada apartado se identifica la especie o ley química que interviene, se plantea la relación antes de sustituir los datos y se termina con una conclusión explícita.

Opción A

Cuestión 1. Formulación y nomenclatura

a) Nitrito de plata

El anión nitrito es NO_2^- y la plata forma Ag^+ . Por tanto:



b) Hidróxido de magnesio

El catión es Mg^{2+} y el anión hidróxido es OH^- :



c) 1,1-dicloroetano

Los dos átomos de cloro están unidos al carbono 1:



d) MoO_3

El oxígeno aporta -6 en total, de modo que el molibdeno está en $+6$:

$\boxed{\text{trióxido de molibdeno (óxido de molibdeno (VI))}}.$

e) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

El anión PO_4^{3-} se combina con tres cationes Ca^{2+} :

$\boxed{\text{fosfato de calcio}}.$

f) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

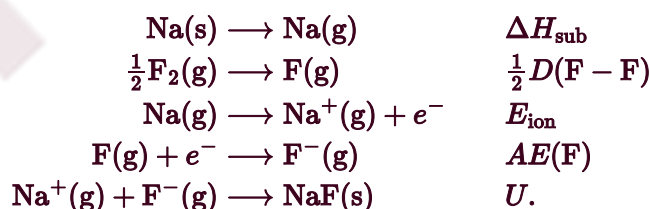
La cadena de dos carbonos tiene un grupo hidroxilo en cada extremo:

$\boxed{\text{etano-1,2-diol}}.$

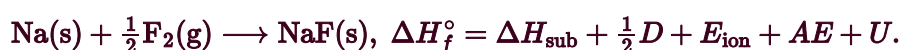
Cuestión 2. Ciclo de Born-Haber y propiedades de NaF, KF y LiF

a) Ciclo de Born-Haber para NaF

La formación estándar del sólido iónico se puede descomponer en estas etapas:



La suma de las etapas debe coincidir con



La afinidad electrónica y la energía reticular, tomadas como procesos de formación de especies o del cristal, son exotérmicas y aparecen con signo negativo. Si se define la energía reticular como energía necesaria para separar los iones, se usa en cambio su valor positivo y se cambia el signo en el balance.

b) Variación de la energía reticular

Para las tres sales las cargas son ± 1 , por lo que la diferencia principal es la distancia entre los núcleos. La magnitud de la atracción electrostática disminuye cuando aumenta el radio del catión:

$$|U| \propto \frac{1}{r_+ + r_-}.$$

Como $r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$, se obtiene

$$|U(\text{LiF})| > |U(\text{NaF})| > |U(\text{KF})|.$$

Si U se expresa con signo negativo para la formación de la red, el orden algebraico es el inverso:
 $U(\text{LiF}) < U(\text{NaF}) < U(\text{KF})$.

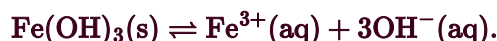
c) Temperaturas de fusión

Fundir el cristal exige debilitar la red iónica. La sal con mayor magnitud de energía reticular necesita más energía térmica:

$$T_f(\text{KF}) < T_f(\text{NaF}) < T_f(\text{LiF}).$$

Cuestión 3. Solubilidad del hidróxido de hierro(III)

El equilibrio de solubilidad es



a) Producto de solubilidad

El sólido puro no aparece en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3.$$

b) Relación entre K_{ps} y la solubilidad

Si S es la solubilidad molar del sólido, por estequiometría

$$[\text{Fe}^{3+}] = S, [\text{OH}^-] = 3S.$$

Por tanto,

$$K_{ps} = S(3S)^3 = 27S^4, \quad S = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{1/4}.$$

c) Efecto de aumentar el pH

Aumentar el pH significa aumentar $[\text{OH}^-]$. El ion hidróxido es un ion común y, para mantener constante K_{ps} , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda:

$$\text{la solubilidad de } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ disminuye al aumentar el pH.}$$

Cuestión 4. Termoquímica y espontaneidad

a) Entalpía estándar del mercurio líquido

El mercurio líquido es el estado estándar del elemento a 25 °C. La entalpía estándar de formación de un elemento en su estado estándar es cero:

Verdadera.

b) Relación entre ΔG y la velocidad

$\Delta G < 0$ indica que el proceso es espontáneo desde el punto de vista termodinámico, pero no informa sobre la energía de activación ni sobre la rapidez:

Falsa.

c) Entropía a -273°C

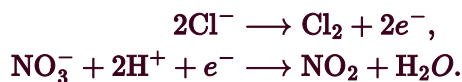
El tercer principio establece que la entropía de un cristal perfecto de una sustancia pura tiende a cero al aproximarse a 0 K , que corresponde aproximadamente a -273°C :

Verdadera.

Problema 1. Obtención de cloro

a) Ajuste iónico y molecular

El cloruro se oxida y el nitrato se reduce. Las semirreacciones en medio ácido son



Multiplicando la segunda por dos y sumando:



Al combinar los iones con sus contraiones, la ecuación molecular es



b) Volumen de cloro

Los moles de ácido clorhídrico disponibles son

$$n(\text{HCl}) = 0,100 \text{ L} \frac{0,5 \text{ mol}}{\text{L}} = 0,050 \text{ mol}.$$

La ecuación ajustada consume dos moles de HCl por cada mol de Cl_2 :

$$n(\text{Cl}_2) = 0,050 \text{ mol} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,025 \text{ mol}.$$

Con $T = 17 + 273,15 = 290,15 \text{ K}$ y $P = 720/760 = 0,9474 \text{ atm}$, la ley de los gases ideales da

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,025)(0,082)(290,15)}{0,9474} = 0,6279 \text{ L}.$$

$$V(\text{Cl}_2) \approx 0,628 \text{ L}.$$

Problema 2. HCl y ácido fórmico

a) pH de cada disolución

Para el HCl, ácido fuerte, la disociación es prácticamente completa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,50 \text{ M}, \quad \text{pH}(\text{HCl}) = -\log(0,50) = 0,301 \approx 0,30.$$

El ácido fórmico tiene una concentración inicial diez veces mayor:



Si $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ en el equilibrio,

$$K_a = \frac{x^2}{5,0 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Como $x \ll 5,0$, se puede usar la aproximación $5,0 - x \approx 5,0$:

$$x = \sqrt{K_a c_0} = \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-4})(5,0)} = 0,0300 \text{ M}.$$

La aproximación es coherente porque $x/c_0 = 0,006$, menor del 1 %:

$$\text{pH}(\text{HCOOH}) = -\log(0,0300) = 1,523.$$

b) Agua que debe añadirse

La disolución más ácida es la de HCl. Para que alcance $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0300 \text{ M}$, primero calculamos los moles de HCl que contiene:

$$n(\text{HCl}) = (0,50 \text{ mol L}^{-1})(0,0500 \text{ L}) = 0,0250 \text{ mol}.$$

El volumen final necesario es

$$V_f = \frac{n}{c_f} = \frac{0,0250 \text{ mol}}{0,0300 \text{ mol L}^{-1}} = 0,8333 \text{ L}.$$

Restando el volumen inicial de 0,0500 L:

$$V_{\text{agua}} = 0,8333 - 0,0500 = 0,7833 \text{ L.}$$

$$V_{\text{agua}} \approx 783,3 \text{ mL.}$$

Opción B

Cuestión 1. Formulación y nomenclatura

a) Peróxido de rubidio

El anión peróxido es O_2^{2-} y el rubidio forma Rb^+ :



b) Hidrogenocarbonato de calcio



c) Butanona

La cetona de cuatro carbonos se sitúa en el carbono 2:



d) BeH_2

hidruro de berilio.

e) HClO_4

ácido perclórico.

f) CH_3CONH_2

etanamida (acetamida).

Cuestión 2. Cantidad de agua en 25 mL

La densidad permite obtener la masa de agua:

$$m = \rho V = (1 \text{ g mL}^{-1})(25 \text{ mL}) = 25 \text{ g.}$$

a) Moles de agua

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2(1) + 16 = 18 \text{ g mol}^{-1}, n = \frac{25 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 1,389 \text{ mol.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,39 \text{ mol.}$$

b) Átomos de hidrógeno

Cada molécula contiene dos átomos de H. Usando $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$:

$$N_H = 1,389 \text{ mol} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{\text{mol}} \frac{2 \text{ átomos H}}{\text{molécula}} = 1,673 \cdot 10^{24} \text{ átomos H.}$$

$$N_H \approx 16,73 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H.}$$

c) Masa de una molécula

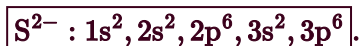
$$m_{\text{molécula}} = \frac{18 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ g por molécula.}$$

Cuestión 3. Configuración electrónica

a) S^{2-} y Fe^{2+}

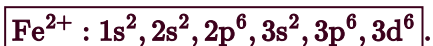
El azufre tiene 16 electrones neutro y el anión gana dos:



El hierro neutro es $[Ar]3d^6 4s^2$. Al formar Fe^{2+} , se retiran primero los electrones del orbital 4s, que es el más externo:



o, desarrollada,



b) Especies isoelectrónicas con S^{2-}

S^{2-} tiene 18 electrones. Un catión y un anión con el mismo número son, respectivamente,



c) Segunda energía de ionización del magnesio

La configuración del magnesio es $[Ne]3s^2$. La primera ionización elimina un electrón 3s:



En Mg^+ queda un electrón 3s sometido a una atracción nuclear efectiva mayor y a menor apantallamiento. Arrancarlo requiere más energía:



Cuestión 4. Acidez y dilución

a) Orden de menor a mayor acidez

Para igual concentración, $NaOH$ aporta OH^- y es la disolución menos ácida; KNO_3 procede de ácido y base fuertes y es aproximadamente neutra; HNO_3 aporta H_3O^+ y es la más ácida:



b) Efecto de añadir agua a un ácido fuerte

El ácido fuerte está prácticamente disociado, de modo que al aumentar el volumen disminuye la concentración de H_3O^+ :

$$[H_3O^+]_f = [H_3O^+]_i \frac{V_i}{V_f}.$$

Como $pH = -\log[H_3O^+]$, el pH aumenta y se aproxima a 7 sin superarlo por la mera dilución de un ácido:

al añadir agua, el pH aumenta y la disolución se vuelve menos ácida.

Problema 1. Equilibrio entre NO y H_2



Como el volumen es 1 L, los moles iniciales coinciden numéricamente con las concentraciones iniciales. Sea ξ el avance en $mol \cdot L^{-1}$:

	NO	H ₂	N ₂	H ₂ O
Moles iniciales	0,100	0,050	0	0,100
Variación	-2ξ	-2ξ	+ξ	+2ξ
Moles de equilibrio	0,100 - 2ξ	0,050 - 2ξ	ξ	0,100 + 2ξ

La concentración de NO en el equilibrio es 0,062 M:

$$0,100 - 2\xi = 0,062 \implies \xi = 0,019.$$

a) Concentraciones de equilibrio

Al sustituir el avance:

$$[\text{NO}] = 0,062 \text{ M}, [\text{H}_2] = 0,012 \text{ M},$$

$$[\text{N}_2] = 0,019 \text{ M}, [\text{H}_2\text{O}] = 0,138 \text{ M}.$$

b) Constante K_c

La expresión se escribe usando los coeficientes estequiométricos:

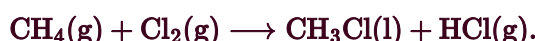
$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2}.$$

Por tanto,

$$K_c = \frac{(0,019)(0,138)^2}{(0,062)^2(0,012)^2} = 6,54 \cdot 10^2.$$

$$K_c \approx 653,7.$$

Problema 2. Entalpía y energía libre de la cloración del metano



a) Entalpía mediante energías de enlace

Se rompe un enlace C-H y uno Cl-Cl, y se forman un enlace C-Cl y uno H-Cl:

$$\Delta H = \sum E(\text{enlaces rotos}) - \sum E(\text{enlaces formados}).$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{enlace}} &= 414 + 243 - 339 - 432 \\ &= -114 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Es un cálculo aproximado porque las energías de enlace son valores medios y se aplican a especies gaseosas.

b) Entalpía mediante entalpías de formación

La entalpía de formación del cloro molecular en su estado estándar es cero:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{l}) + \Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})] \\ &= (-82,0 - 92,3) - (-74,8 + 0) \\ &= -99,5 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La diferencia con el método de enlaces se debe a que las energías de enlace son medias y, además, aquí se especifica $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})$.

Para la energía libre se usan $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ y $\Delta S^\circ = 1,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -99,5 - (298)(1,1 \cdot 10^{-3}) = -99,8278 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta G^\circ \approx -99,83 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo negativo indica que la reacción es espontánea en condiciones estándar, sin afirmar nada sobre su velocidad.