

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 1.- Haz un esquema del ciclo de Born- Haber para el  $\text{CaCl}_2$  y calcula  $\Delta H_f^\circ$  por mol de  $\text{CaCl}_2$  (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:**  $243,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

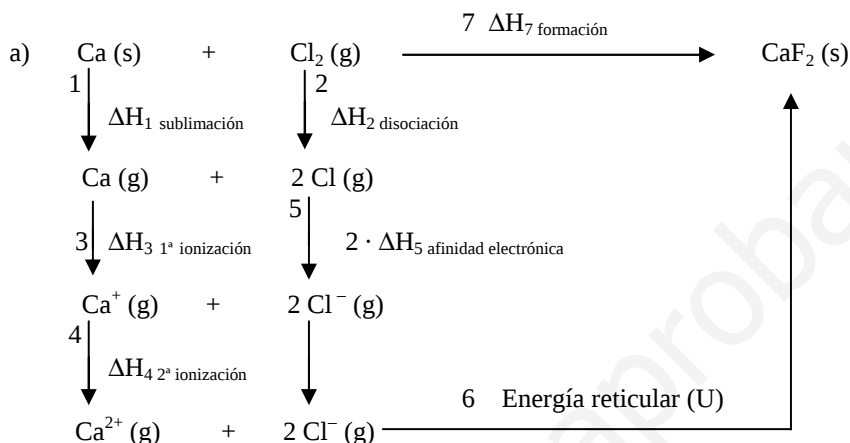
**Primera energía de ionización del calcio:**  $590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**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  $\text{CaCl}_2$ :**  $-2.223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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:

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

|                      |                               |     |                          |                      |                                        |     |                                     |
|----------------------|-------------------------------|-----|--------------------------|----------------------|----------------------------------------|-----|-------------------------------------|
|                      | $\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$ | $+$ | $\text{H}_2\text{O (l)}$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$ | $+$ | $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$ |
| Moles al inicio:     | 4,875                         |     |                          |                      | 0                                      |     | 0                                   |
| Moles en equilibrio: | $4,875 - x$                   |     |                          |                      | $x$                                    |     | $x$                                 |

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{4,875 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,875} = 9,37 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

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

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{x^2}{0,05^2}}{\frac{0,244 - x}{0,05}} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 \cdot 0,244} = 4,68 \cdot 10^{-4} \text{ moles,}$$

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  $\text{OH}^-$

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)  $2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (l).$   
b)  $NH_4Cl (s) \rightarrow NH_3 (g) + HCl (g).$

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:  $H_2O_2 + PbS \text{ (medio } H^+) \rightarrow H_2O + PbSO_4$ ,

Semirreacción de oxidación:  $S^{2-} + 4 H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^-$ .

Semirreacción de reducción:  $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$

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

$S^{2-} + 4 H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^-$ .

$4 H_2O_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow 8 H_2O$

$4 H_2O_2 + S^{2-} \rightarrow 4 H_2O + SO_4^{2-}$ , y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:  $4 H_2O_2 + PbS \text{ (medio } H^+) \rightarrow 4 H_2O + PbSO_4$ .

b) La ecuación molecular de la reacción es:

$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$ .

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

Semirreacción de oxidación:  $H_2O_2 - 2 e^- \rightarrow O_2 + 2 H^+$

Semirreacción de reducción:  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

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:

$5 H_2O_2 - 10 e^- \rightarrow 5 O_2 + 10 H^+$

$2 MnO_4^- + 16 H^+ + 10 e^- \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O$

$2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$ , y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, también queda esta ajustada:

$2 KMnO_4 + 5 H_2O_2 + 3 H_2SO_4 \rightarrow 2 MnSO_4 + K_2SO_4 + 5 O_2 + 8 H_2O$ .

**PROBLEMA 1.- La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II), Cu (OH)<sub>2</sub> a 25 °C es  $2,1 \cdot 10^{-20}$ . Determina la solubilidad del compuesto en agua y expresa el resultado en g · L<sup>-1</sup>.**

Solución:

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

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S, en moles · L<sup>-1</sup>, como por cada mol de sal que se disocia produce 1 mol de iones Cu<sup>2+</sup> y 2 moles de iones OH<sup>-</sup>, la solubilidad de los iones Cu<sup>2+</sup> es S, y la de los iones OH<sup>-</sup> es 2 · 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 Cu (OH)<sub>2</sub>, se obtiene la solubilidad en g · L<sup>-1</sup>:  $1,74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{97,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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