

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Cuando un átomo de A se combina mediante enlaces covalentes con 3 átomos de B, la molécula resultante, AB₃, siempre tendrá una estructura geométrica plana.**
- Existen moléculas polares que, sin embargo, tienen enlaces polares.**

Solución:

a) Falsa. Si la molécula AB₃ presenta un par de electrones libres o no compartidos, el método de repulsión de pares de electrones del nivel de valencia exige que los pares de electrones enlazantes y libres, para conseguir que la repulsión entre ellos sea mínima, se orienten en el espacio, partiendo del átomo central A, hacia los vértices de un tetraedro, uniéndose en los de la base los átomos de B y en el superior el par de electrones libres. Esta geometría corresponde a una pirámide trigonal y no plana.

Si la molécula no posee un par de electrones libres su geometría sí es plana triangular.

b) Verdadera. Una molécula polar es la que posee un momento dipolar resultante distinto de cero, es decir, $\mu > 0$. Este momento se obtiene sumando vectorialmente los momentos dipolares de enlace y puede ocurrir, que la orientación de los enlaces dipolares sea tal que se anulen, caso de la molécula BCl₃, que a pesar de poseer enlaces polares, $\delta^+B - Cl^{\delta-}$, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos, es apolar.

CUESTIÓN 3.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones relativas a la electrolisis son ciertas o falsas:

- La cantidad de sustancia obtenida en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que ha circulado por la disolución.**
- La cantidad de sustancia obtenida en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional al tiempo durante el cual ha circulado la corriente eléctrica.**
- Para una misma cantidad de corriente circulante por la disolución, la cantidad de sustancia obtenida en un electrodo depende de la carga del ión que se deposita.**

Solución:

a) Verdadera. Sea la semirreacción de reducción que tiene lugar en el cátodo (-) de una celda electrolítica: $A^+ + 1e^- \rightarrow A$. Se observa como para obtener un mol del elemento A hay que hacer pasar por la cuba electrolítica un mol de electrones, y si se quiere obtener más cantidad habrá que hacer pasar por la cuba más cantidad de electrones (electricidad), luego, la cantidad de sustancia que se obtiene en una electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circula por la disolución.

b) Verdadera. Como la cantidad de electricidad que circula por una cuba electrolítica es $Q = I \cdot t$, en donde Q es la cantidad de electricidad, I la intensidad de corriente y t el tiempo durante el que ha circulado la corriente, es fácil comprender que si la cantidad de sustancia que se obtiene es directamente proporcional a la cantidad de corriente, también lo es respecto al tiempo.

c) Verdadera. Sea también la semirreacción de reducción del cátodo: $B^{2+} + 2e^- \rightarrow B$. Si en la semirreacción de reducción del apartado a) se necesitaba hacer pasar por la disolución un mol de electrones para obtener un mol del elemento A, en esta otra, para obtener un mol de B es necesario hacer pasar por la disolución 2 moles de electrones, y ello es sólo debido a que la carga del ión B²⁺ es doble que la del ión A⁺, de donde se deduce que, para una misma cantidad de corriente que atraviesa una disolución, la cantidad de sustancia que se obtiene depende de la carga del ión en disolución.

PROBLEMA 1.- Un compuesto A contiene únicamente C, H y S. Por una parte se lleva a cabo la combustión de una muestra de 0,0116 g de dicho compuesto, obteniéndose 0,0226 g de CO₂. Por otra parte se lleva a cabo una reacción en la que con 0,223 g del compuesto A se obtienen 0,576 g de sulfato de Bario, BaSO₄, en el que todo el azufre proviene del compuesto A. Determina la fórmula empírica de A.

DATOS: A_r(C) = 12 u; A_r(O) = 16 u; A_r(S) = 32 u; A_r(Ba) = 137 u; A_r(H) = 1 u.

Solución:

La cantidad de carbono y azufre contenidos en 100 g del compuesto A es:

$$0,0226 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol átomos C}} \cdot \frac{100 \text{ g A}}{0,0116 \text{ g A}} = 53,135 \text{ g C.}$$

$$0,576 \text{ g BaSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{233 \text{ g BaSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos S}}{1 \text{ mol BaSO}_4} \cdot \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol átomos S}} \cdot \frac{100 \text{ g A}}{0,223 \text{ g A}} = 35,474 \text{ g S.}$$

Sumando ambas cantidades y restándola de 100 se obtienen los gramos de hidrogeno en el compuesto:

$$53,135 + 35,474 = 88,609 \Rightarrow 100 - 88,609 = 11,391 \text{ g de H.}$$

Los moles de cada uno de estos elementos en los 100 g de compuesto son:

$$\text{Moles de C: } \frac{53,135 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,43 \text{ moles C;} \quad \text{moles S: } \frac{35,474 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,11 \text{ moles S;}$$

$$\text{Moles H: } \frac{11,391 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 11,39 \text{ moles H.}$$

Dividiendo por el menor de ellos se obtienen, si son números enteros, los subíndices de los tres elementos en el compuesto:

$$\text{C: } \frac{4,43}{1,11} = 4; \quad \text{S: } \frac{1,11}{1,11} = 1; \quad \text{H: } \frac{11,39}{1,11} = 10,26 \cong 10.$$

La fórmula empírica del compuesto orgánico A es: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$

Si la aproximación de 10,26 a 10 es excesiva, multiplicando los tres subíndices por 4, se obtienen los valores para los elementos: C = 16; S = 4; H = 41, siendo ahora la fórmula molecular del compuesto la siguiente: $\text{C}_{16}\text{S}_4\text{H}_{41}$.

Resultado: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ o $\text{C}_{16}\text{S}_4\text{H}_{41}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Indica, justificando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos, listadas en el orden n, l, m_l, m_s, son imposibles para un electrón en un átomo.

a) (4, 3, 2, 1).

b) (4, 2, -2, + $\frac{1}{2}$).

c) (1, 0, 0, 0).

Solución:

a) Es imposible por asignar al número cuántico m_s el valor 1 en vez de + $\frac{1}{2}$ o - $\frac{1}{2}$ que son sus valores válidos.

b) Estos valores asignados a los números cuánticos son válidos para un electrón en un átomo; concretamente para un electrón 4d.

c) Es también imposible esta combinación de números cuánticos por asignar a m_s el valor 0 en vez de + $\frac{1}{2}$ o - $\frac{1}{2}$ que son sus valores válidos.

CUESTIÓN 3.- Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar indica, justificando la respuesta brevemente, cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirá de forma espontánea: a) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$; b) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$.

c) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$; d) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cd}^{2+}$.

DATOS: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

Solución:

Una reacción redox es espontánea si el potencial estándar de la pila que puede formarse con las semirreacciones de la reacción global, tal como aparece escrita, es positivo. Este potencial estándar se obtiene por medio de la expresión $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, y como en el cátodo, polo positivo de la pila, ocurre la semirreacción de reducción y en el ánodo, polo negativo de la pila, se produce la semirreacción de oxidación, restando al potencial estándar de reducción del par que actúa como cátodo (semirreacción de oxidación) el del par que actúa como ánodo (semirreacción de reducción), se obtiene el potencial estándar de la pila. Luego, desglosando cada reacción redox en sus semirreacciones y obteniendo el E°_{pila} , puede conocerse si la reacción transcurre espontáneamente.

a) Cátodo (+): semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$;

Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

El potencial estándar de la pila es: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = -0,44 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,78 \text{ V}$, que por ser negativo indica que la reacción no es espontánea.

b) Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} - 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$;

Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Esta reacción jamás puede producirse por estar constituida por dos semirreacciones de oxidación.

c) Cátodo (+): semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$;

Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Cd} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$.

El potencial estándar de la pila es: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,77 \text{ V} - (-0,40) \text{ V} = 1,17 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea.

d) Cátodo (+): semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$;

Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Cd} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$.

El potencial estándar de la pila es: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = -0,44 \text{ V} - (-0,40) \text{ V} = -0,04 \text{ V}$, que por ser negativo pone de manifiesto que la reacción no es espontánea.

PROBLEMA 1.- a) En un recipiente de un litro, a 490 °C, se introduce 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 que reaccionan hasta alcanzar el equilibrio según la ecuación: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Sabiendo que a esa temperatura el valor de la constante de equilibrio es $K_c = 45,9$, determina las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio.

b) A la mezcla del apartado anterior, en el mismo recipiente y a la misma temperatura se le añaden 0,2 moles de H_2 . Determina cuales serán las nuevas concentraciones de las especies presentes cuando se restablezca el equilibrio.

Solución:

a) Llamando x a los moles de H_2 y I_2 que reaccionan, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

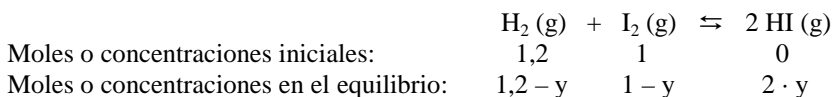


Al ser el volumen del recipiente 1 L, los moles de cada especie coincide con su concentración, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c , preparando y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \Rightarrow 45,9 = \frac{(2 \cdot x)^2}{(1-x) \cdot (1-x)} \Rightarrow 41,9 \cdot x^2 - 91,8 \cdot x + 45,9 = 0$$

que proporciona para x el valor 0,77 moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio, y por tanto, sus concentraciones: $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1 - 0,77 = 0,23 \text{ M}$; $[\text{HI}] = 2 \cdot 0,77 = 1,54 \text{ M}$.

b) Los moles y concentración (V reactor = 1 L) de las sustancias al inicio y en el equilibrio son:



y llevando estos valores a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, se obtiene el valor de y:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow 45,9 = \frac{(1,54 + 2 \cdot y)^2}{(0,43 - y) \cdot (0,23 - y)} \Rightarrow 41,9 \cdot y^2 - 24,13 \cdot y + 2,17 = 0$$

que es $y = 0,83$ moles, correspondiendo a cada especie en el equilibrio, por ser el volumen del reactor 1 L, las concentraciones: $[H_2] = 1,2 - 0,83 = 0,37$ M; $[I_2] = 1 - 0,83 = 0,17$ M; $[HI] = 2 \cdot 0,83 = 1,66$ M.

Resultado: a) $[H_2] = [I_2] = 0,23$ M; $[HI] = 1,54$ M; b) $[H_2] = 0,37$ M; $[I_2] = 0,17$ M; $[HI] = 1,66$ M.