

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 1.- Dadas las siguientes semipilas,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{l})$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ , forma la pila que tenga la mayor fuerza electromotriz y calcula su valor. Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción que corresponde a dicha pila.**

**DATOS:  $E^\circ [\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{l})] = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ [\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})] = -0,25 \text{ V}$ ;  $E^\circ [\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})] = 0,34 \text{ V}$ .**

Solución:

La fuerza electromotriz de una pila se determina mediante la expresión  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ , o a partir de la suma de las semirreacciones con sus potenciales estándar de reducción, cada una, teniendo presente, que a la semirreacción de oxidación hay que cambiarle el signo a su potencial por no ser de reducción.

Utilizando la expresión citada anteriormente, la mayor fuerza electromotriz corresponde a la pila que se forma con el par de potencial más negativo,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$ , que actúa como electrodo anódico, y el más positivo,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{l})$ , que actúa como electrodo catódico:  $E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) = 1,05 \text{ V}$ .

Si se utilizan las semirreacciones con sus potenciales estándar de reducción, resulta:

Semirreacción anódica de oxidación:  $\text{Ni}(\text{s}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$   $E^\circ = 0,25 \text{ V}$  por no ser reducción

Semirreacción catódica de reducción:  $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$   $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ .

Y sumando ambas semirreacciones, con sus potenciales, para obtener la reacción iónica total de la pila, se obtiene también la fuerza electromotriz de la misma:

$\text{Ni}(\text{s}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$   $E^\circ = 0,25 \text{ V}$  por no ser reducción

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$   $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ .

$\text{Ni}(\text{s}) + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Hg}(\text{l})$   $E^\circ_{\text{pila}} = 1,05 \text{ V}$ .

**De esta segunda forma se determina, tanto el valor de la fuerza electromotriz, como la escritura de las semirreacciones anódica y catódica.**

**CUESTIÓN 3.- Los elementos A, B y C tienen de número atómico 9, 14 y 26, respectivamente.**

a) **Escribe sus configuraciones electrónicas.**

b) **¿Cuál de ellos es un elemento de transición y de que elemento se trata? Razona la respuesta.**

c) **¿Cuál es el elemento más electronegativo de los tres? Razona la respuesta.**

d) **¿Qué fórmula y que tipo de enlace tendrá el compuesto más probable formado por A y B? Razona la respuesta.**

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas fundamentales de los elementos A, B y C son:

A ( $Z = 9$ ):  $1s^2 2s^2 2p^5$ ; B ( $Z = 14$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ; C ( $Z = 26$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ .

b) De estas configuraciones se deduce que el elemento A es el flúor, F, el elemento B el silicio, Si, y el elemento C el hierro, Fe. El elemento de transición es aquél que está llenando su orbital atómico 3d, es decir, el hierro.

c) La electronegatividad es una propiedad periódica que crece al avanzar de izquierda a derecha en un período, al ir pasando de metal a no metal, y al subir en un grupo. Por ello, el elemento más electronegativo es el flúor, F, que es el que se encuentra más a la derecha y más arriba en la tabla periódica.

d) La fórmula del compuesto más probable entre los elementos A y B es  $\text{BA}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ . La razón de éste compuesto se encuentra en que, para adquirir cada átomo configuración electrónica de gas noble, necesitan compartir pares de electrones, y como al F le falta un electrón y al Si cuatro electrones, es por lo que un átomo de silicio se une a cuatro átomos de flúor compartiendo cuatro electrones.

**PROBLEMA 1.- a) Calcula qué pH tiene una disolución de amoníaco 2 M.**

b) **Calcula el volumen de disolución de ácido clorhídrico 12 M que hay que utilizar para neutralizar 200 mL de la disolución anterior.**

**DATOS:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

Solución:

a) El amoníaco es una base débil, siendo su equilibrio de disociación:

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , y para calcular el pH de la disolución hay que conocer la concentración de los iones  $\text{OH}^-$ , para a partir de ellas conocer la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y de ella el pH. También se puede determinar el pH calculando el pOH y de la relación entre pH y pOH el valor de aquel.

Suponiendo que se disocian  $x$  moles  $\cdot \text{L}^{-1}$  de amoníaco para formar  $x$  moles  $\cdot \text{L}^{-1}$  de ión amonio y de ión hidróxido, las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio son:



Y llevando estos valores a la constante básica del amoníaco, sustituyendo valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de la concentración de los iones  $\text{OH}^-$ :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{2-x} \Rightarrow x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x - 3,6 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que proporciona para } x \text{ el valor } 5,99 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

A partir de aquí se procede de una de las dos formas expuestas al inicio. Utilizaré el cálculo de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Para ello, de la expresión  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , despejando  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y operando

$$\text{se obtiene el valor } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,99 \cdot 10^{-3}} = 1,67 \cdot 10^{-12} \text{ M, y como el pH es: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,67 \cdot 10^{-12} = 12 - \log 1,67 = 12 - 0,22 = 11,78.$$

b) La reacción de neutralización del ácido clorhídrico y el amoníaco es:

$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ , en la que la estequiometría indica que por cada mol de ácido se consume un mol de base, por lo que determinando los moles de base contenidos en los 200 mL de disolución 2 M, se sabrá los moles de ácido que se necesitan, y de ellos y la molaridad de la disolución ácida, se determina el volumen que se necesita de la disolución de ácido clorhídrico.

Los moles de base son:  $n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,4 \text{ moles}$ , que son los moles que han de estar contenidos en el volumen de disolución de HCl que se tome. Luego, de la definición de molaridad, se despeja el volumen, se sustituyen valores y se opera, saliendo el valor:

$$M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,4 \text{ moles}}{12 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0333 \text{ L} = 33,3 \text{ mL.}$$

**Resultado: a) pH = 11,78; b) V = 33,3 mL de HCl.**

**OPCIÓN B**

**CUESTIÓN 1.- Dadas las siguientes parejas de sustancias químicas:  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHCl}_3$ ;  $\text{BCl}_3$  y  $\text{NCl}_3$ .**

- a) Explica razonadamente la geometría de las moléculas de acuerdo con la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.**
- b) Estudia la polaridad de las moléculas de cada pareja.**

Solución:

a) Para determinar la geometría de las moléculas hay antes que buscar la estructura de Lewis de las mismas. Por ello, lo primero que se hace es calcular los valores de los números **n**, **v**, **c** y **s**, que son la base para obtener la estructura de Lewis de las moléculas.

El número **n** es el número total de electrones de valencia que necesitan cada átomo para adquirir configuración de gas noble: **n** =

El número **v** es el número total de electrones de valencia de cada átomo en la molécula.

El número **c** es el número de pares de electrones compartidos entre los átomos de la molécula. Su valor se obtiene restando al valor de **n** el de **v**, es decir, **c** = **n** - **v**.

Finalmente, el número **s** es el número de pares de electrones libres en los átomos de la molécula. Se obtiene su valor restando a **v** el valor de **c**, es decir, **s** = **v** - **c**.

Para la molécula  $\text{CCl}_4$ , los valores de estos números son:

$\mathbf{n} = 1 \text{ (C)} \cdot 8 \text{ e}^- + 4 \text{ (Cl)} \cdot 8 \text{ e}^- = 40 \text{ e}^-;$	$\mathbf{v} = 1 \text{ (C)} \cdot 4 \text{ e}^- + 4 \text{ (Cl)} \cdot 7 \text{ e}^- = 32 \text{ e}^-;$
$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 40 - 32 = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares};$	$\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 32 - 8 = 24 \text{ e}^- = 12 \text{ pares.}$

Para la molécula  $\text{CHCl}_3$ , los valores de estos números son:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= 1 (\text{C}) \cdot 8 \text{ e}^- + 1 (\text{H}) \cdot 2 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 8 \text{ e}^- = 34 \text{ e}^-; & \mathbf{v} &= 1 (\text{C}) \cdot 4 \text{ e}^- + 1 (\text{H}) \cdot 1 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 7 \text{ e}^- = 26 \text{ e}^-; \\ \mathbf{c} &= \mathbf{n} - \mathbf{v} = 34 - 26 = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares}; & \mathbf{s} &= \mathbf{v} - \mathbf{c} = 26 - 8 = 18 \text{ e}^- = 9 \text{ pares}. \end{aligned}$$

Para la molécula  $\text{BCl}_3$ , los valores de estos números son:

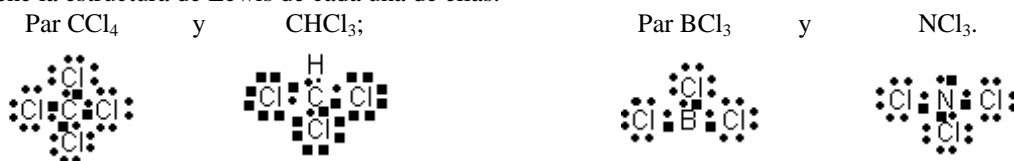
$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= 1 (\text{B}) \cdot 8 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 8 \text{ e}^- = 32 \text{ e}^-; & \mathbf{v} &= 1 (\text{B}) \cdot 3 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 7 \text{ e}^- = 24 \text{ e}^-; \\ \mathbf{c} &= \mathbf{n} - \mathbf{v} = 32 - 24 = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares}; & \mathbf{s} &= \mathbf{v} - \mathbf{c} = 24 - 8 = 16 \text{ e}^- = 8 \text{ pares}. \end{aligned}$$

En este caso en el átomo central de la molécula, el B, aparece una excepción, pues dicho átomo presenta en el compuesto un octeto incompleto y, por ello, se rodea de 3 pares de electrones en vez de los 4 que aparece. **Esto se comprende mejor analizando su configuración electrónica de la capa de valencia. En ella existen 3 electrones,  $2s^2 2p^1$ , que son los que utiliza para unirse a tres átomos de cloro mediante enlaces covalentes normales, es decir, compartiendo el par de electrones de cada enlace. De esta forma, el átomo de B se rodea de 3 pares de electrones, octeto incompleto, y cada átomo de cloro de 4 pares de electrones, octeto normal.**

En la molécula  $\text{NCl}_3$ , los valores de los números son:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= 1 (\text{N}) \cdot 8 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 8 \text{ e}^- = 32 \text{ e}^-; & \mathbf{v} &= 1 (\text{N}) \cdot 5 \text{ e}^- + 3 (\text{Cl}) \cdot 7 \text{ e}^- = 26 \text{ e}^-; \\ \mathbf{c} &= \mathbf{n} - \mathbf{v} = 32 - 26 = 6 \text{ e}^- = 3 \text{ pares}; & \mathbf{s} &= \mathbf{v} - \mathbf{c} = 26 - 6 = 20 \text{ e}^- = 10 \text{ pares}. \end{aligned}$$

Llevando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos de cada molécula, se obtiene la estructura de Lewis de cada una de ellas.

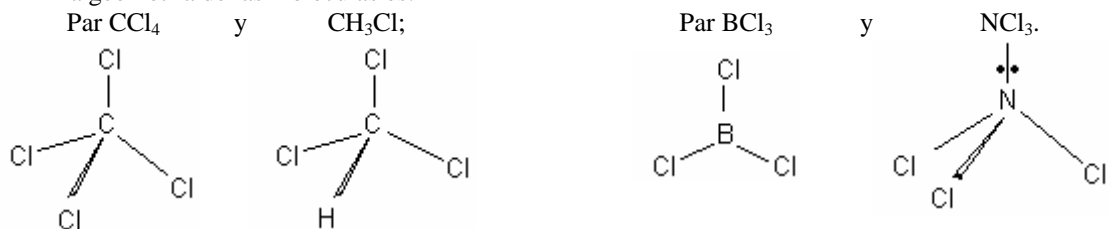


Según el método de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia, los pares de electrones compartidos y libres que rodean al átomo central, se alejan entre sí lo suficiente para conseguir la menor repulsión entre ellos. La orientación espacial que adquieren los pares de electrones determina la geometría de la molécula.

En la primera pareja el átomo central, C, no posee pares de electrones libres, por lo que los 4 pares de electrones compartidos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro (posición más alejada entre ellos).

En la segunda pareja de moléculas, la primera posee un átomo con octeto incompleto, siendo la orientación espacial de los tres pares de electrones compartidos la que los dirige hacia los vértices de un triángulo equilátero. En la segunda moléculas, con cuatro pares de electrones alrededor del átomo de N, uno de ellos libre, su distribución espacial con menor repulsión es la que los dirige hacia los vértices de un tetraedro regular.

La geometría de las moléculas es:



b) En la primera pareja, la molécula  $\text{CCl}_4$  es, a pesar de poseer cuatro enlaces polares debido a la distinta electronegatividad de sus átomos, apolar, pues el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de enlace es cero por ser simétrica su geometría molecular. En cambio, la molécula  $\text{CHCl}_3$  es polar debido a que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de enlace es distinto de cero por ser la molécula asimétrica (3 enlaces C — Cl polares y uno C — H muy poco polar).

En la segunda pareja, la molécula  $\text{BCl}_3$  con los átomos de cloro en los vértices de un triángulo equilátero, a pesar de ser los enlaces polares por la diferencia de electronegatividad entre los átomos, es apolar por ser cero la resultante del momento dipolar de los enlaces, mientras que la molécula  $\text{NCl}_3$  es polar por ser distinto de cero la resultante de los momentos dipolares de los enlaces, pues los vectores de cada enlace se dirigen hacia el vértice superior del tetraedro donde, además, se encuentra el par solitario que refuerza el momento dipolar resultante.

**CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:**

- a) Si se determina que una reacción es espontánea y endotérmica a cierta presión y temperatura ¿qué se puede decir de la variación de entropía de dicha reacción a la misma presión y temperatura?
- b) Si se determina que la reacción  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$  es espontánea a una temperatura dada ¿se puede explicar si la reacción es endotérmica o exotérmica a dicha temperatura?

Solución:

a) Si una reacción es espontánea ha de cumplirse que  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ , y si la reacción es endotérmica,  $\Delta H > 0$ , ha de ser el producto  $T \cdot \Delta S$  positivo, lo que implica que la variación de entropía ha de ser positiva, es decir, se incrementa el desorden molecular.

b) Si la reacción es espontánea ha de cumplirse, al igual que en el apartado anterior, que la variación de energía libre ha de ser negativa, es decir,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ , y como de la reacción se deduce que la variación de entropía es negativa (se pasa de 2 moles gaseosos a sólo uno, lo que indica un orden molecular), para que  $\Delta G < 0$  siendo  $\Delta S < 0$  y, por tanto,  $-T \cdot \Delta S > 0$ , ha de cumplirse que la variación de entalpía sea negativa y de valor absoluto superior al del producto  $T \cdot \Delta S$ . Luego, la reacción es exotérmica.

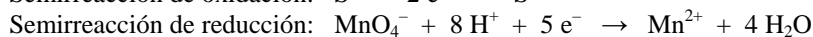
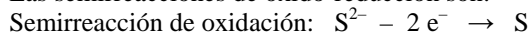
**PROBLEMA 1.- Dada la siguiente reacción en medio ácido:  $MnO_4^- + S^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + S(s)$ .**

- a) Indica cuál es la especie oxidante y cuál la reductora y ajusta la ecuación por el método del ión-electrón.
- b) Calcula la concentración de una disolución de permanganato de potasio, si se necesitan 70 mL de ésta para reaccionar completamente con 300 mL de una disolución de sulfuro de sodio 1,5 M.

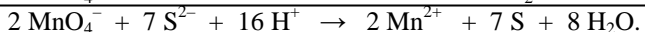
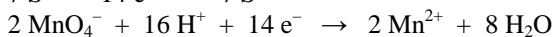
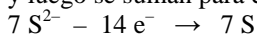
Solución:

a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra especie reduciéndose ella al aceptar electrones, mientras que especie reductora es la que provoca la reducción de otra especie oxidándose ella al ceder electrones. Luego, al reducirse el Mn del  $MnO_4^-$ , esta especie es el oxidante y la especie  $S^{2-}$  que se oxida a S es la especie reductora.

Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Se multiplica la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 para igualar electrones y luego se suman para eliminarlos, quedando la ecuación iónica ajustada:



b) Según la ecuación 2 moles de permanganato de potasio reaccionan con 5 moles de sulfuro de sodio, por lo que si se determinan los moles de sulfuro de sodio que se utilizan puede conocerse los moles de permanganato que se necesitan, y de ellos y el volumen la concentración de la disolución.

Los moles consumidos de sulfuro de sodio son  $1,5 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,3 L = 0,45 \text{ moles}$ , siendo los moles de permanganato necesarios  $0,45 \text{ moles} \cdot \frac{2}{5} = 0,18 \text{ moles}$ , que al estar disueltos en un volumen de

70 mL, proporciona a la disolución una concentración de  $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,18 \text{ moles}}{0,070 L} = 2,57 M$ .

**Resultado: b) 2,57 M.**