

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 2.- Explica razonadamente si se puede guardar una disolución de nitrato de cobre (II) en un recipiente de aluminio metálico. ¿Y una disolución de hierro (II) en un recipiente de aluminio metálico?**

**DATOS:  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .**

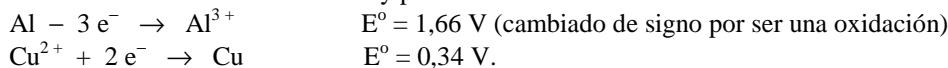
Solución:

De los valores de los potenciales estándar de reducción se puede deducir el progreso o no de una reacción de oxidación-reducción. Siempre transcurrirá una reacción de este tipo cuando exista diferencia en el valor de los pares redox que se enfrenten, es decir, siempre que un par redox sea más negativo o menos positivo que otro, la forma reducida del primero reduce, mientras él se oxida, a la forma oxidada del otro.

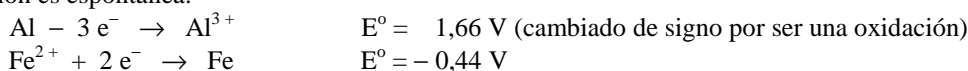
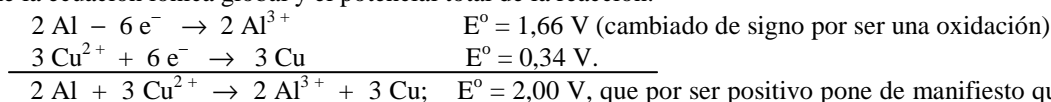
Por consiguiente, si se introduce una disolución de nitrato de cobre (II),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , totalmente disociado, en un recipiente de aluminio metálico, debido al potencial del par  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , en las paredes del recipiente se depositará cobre metálico y a la disolución se incorporarán iones  $\text{Al}^{3+}$ . Luego, no se puede guardar una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en un recipiente de aluminio.

Por las mismas razones expuestas en el apartado anterior, al ser el par  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  más negativo que el par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , el aluminio metálico, forma reducida del primer par, se oxida al reducir a la forma oxidada,  $\text{Fe}^{2+}$ , del segundo, no siendo posible guardar una disolución de hierro (II) en un recipiente de aluminio metálico.

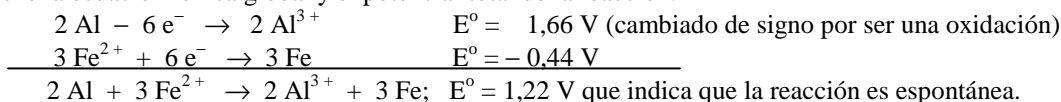
En función de las semirreacciones y potencial total de las mismas:



Multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3 para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica global y el potencial total de la reacción:



Multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3 para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica global y el potencial total de la reacción:



**CUESTIÓN 3.- En cada uno de los siguientes apartados coloca razonadamente las sustancias dadas en orden creciente de la propiedad que se indica:**

- Energía de red de CaO, SrO, MgO.**
- Punto de fusión de LiCl, LiI, LiBr.**
- Ángulo de enlace de  $\text{OF}_2$  y  $\text{BF}_3$ .**

Solución:

a) La energía de red o reticular es la que se desprende en la formación de un mol de cristal iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. Su valor es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones, e inversamente proporcional a la distancia que separan sus núcleos.

Al ser el anión de los compuestos propuestos el mismo,  $\text{O}^{2-}$ , y las cargas de los cationes iguales, el valor de la energía reticular depende del tamaño de los iones. Los cationes pertenecen a elementos del segundo grupo, cuyos radios iónicos aumentan al descender en él, y como el valor absoluto de la energía reticular disminuye al aumentar el radio iónico del catión; el orden creciente de la energía reticular es:  $\text{SrO} < \text{CaO} < \text{MgO}$ .

b) Fundir un compuesto iónico es destruir la red cristalina en la que se encuentran los iones, para lo cual hay que suministrar energía. Mientras mayor sea la energía reticular, más energía hay que aplicar y más elevado será el punto de fusión del compuesto.

Como los compuestos tienen en común el catión  $\text{Li}^+$ , y los aniones tienen también de carga  $-1$ , la energía reticular depende del radio de los aniones. Como los aniones pertenecen a los elementos de grupo 18, y sus radios aumentan al bajar en él, la energía reticular de los compuestos disminuye en el mismo sentido, por lo que el orden creciente de los puntos de fusión es:  $\text{LiI} < \text{LiBr} < \text{LiCl}$ .

c) En la molécula  $\text{OF}_2$  el oxígeno utiliza cuatro orbitales híbridos  $\text{sp}^3$ , que se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular. Al situar el oxígeno en dos de esos orbitales híbridos dos pares de electrones no compartidos, y en los otros dos, dos pares de electrones compartidos para unirse a dos átomos de flúor, el tetraedro sufre una distorsión adquiriendo la molécula geometría angular con ángulo de enlace  $\text{F}-\text{O}-\text{F}$  algo inferior a  $109^\circ$ .

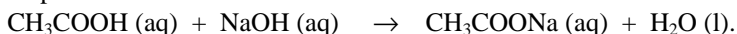
En la molécula  $\text{BF}_3$  el boro emplea tres orbitales híbridos  $\text{sp}^2$  para unirse a tres átomos de flúor. Al no poseer el átomo central, B, pares de electrones libres, la geometría de la molécula es la propia de la hibridación  $\text{sp}^2$ , plana triangular, con un ángulo de enlace de  $120^\circ$ .

**PROBLEMA 2.-** Calcula el pH de la disolución que resulta cuando se añaden 0,8 L de ácido acético 0,25 M a 0,2 L de NaOH 1 M.

**DATOS:**  $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Solución:

Se produce la reacción de neutralización:



Los moles de ácido acético e hidróxido de sodio consumidos en la reacción de neutralización son:

$$M = \frac{n (\text{moles})}{V (\text{L})} \Rightarrow n = M (\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot V (\text{L}) = 0,25 \text{ moles} \cdot 0,8 \text{ L} = 0,2 \text{ moles } \text{CH}_3\text{COOH}, \text{ y}$$

$$M = \frac{n (\text{moles})}{V (\text{L})} \Rightarrow n = M (\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot V (\text{L}) = 1 \text{ moles} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,2 \text{ moles } \text{NaOH}.$$

Por consumirse el mismo número de moles de ácido que de base, la disolución debería tener un pH = 7, pero al sufrir el anión del ácido débil  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  hidrólisis, la disolución no es neutra.

De la estequiometría de la reacción de neutralización, transcurre mol a mol, se deduce que se han formado 0,2 moles de acetato de sodio, que al encontrarse en 1 L de disolución totalmente disociado, la concentración del ión acetato es 0,2 M.

Llamando  $\alpha$  al grado de hidrólisis, las concentraciones de las distintas especies que aparecen en el equilibrio de hidrólisis son:

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COOH} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \\ \text{Concentraciones en equilibrio: } \begin{array}{ccc} 0,2 \cdot (1 - \alpha) & & 0,2 \cdot \alpha & 0,2 \cdot \alpha \\ \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} \end{array} \end{array}$$

Calculado el valor de  $K_h$  se sustituyen en su expresión los valores de las concentraciones para calcular el grado de hidrólisis  $\alpha$ :

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{0,2 \cdot \alpha \cdot 0,2 \cdot \alpha}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0,2 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 5,27 \cdot 10^{-5}.$$

Se ha despreciado  $\alpha$  en el denominador por ser su valor muy pequeño frente a 1.

Del valor de  $\alpha$  se determina el valor de  $[\text{OH}^-]$  que vale:  $[\text{OH}^-] = 0,2 \cdot 5,27 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

El pH de la disolución es:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  y como  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-5}} = 9,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ .

$$\text{pH} = -\log 9,5 \cdot 10^{-10} = 10 - 0,98 = 9,02.$$

**Resultado: pH = 9,02.**

## OPCIÓN B

- CUESTIÓN 2.- a) Escribe las estructuras de Lewis para las moléculas SiCl<sub>4</sub> y PCl<sub>3</sub>.**  
**b) Describe la geometría de estas moléculas.**  
**c) Explica si son polares o no.**

Solución:

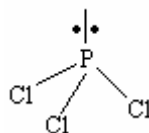
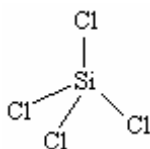
a) La estructura de Lewis para la molécula SiCl<sub>4</sub>, en la que ambos átomos adquieren configuración electrónica de gas noble, al compartir un par de electrones en cada uno de los cuatro enlaces covalentes, es:



En la molécula PCl<sub>3</sub> el átomo de fósforo utiliza 4 orbitales híbridos sp<sup>3</sup>, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. En uno de los orbitales sitúa un par de electrones libre, y en los otros tres un par de electrones compartidos. La estructura de Lewis de la molécula es:



b) En ambas moléculas el átomo central, Si y P, utiliza en sus uniones cuatro orbitales híbridos sp<sup>3</sup>, pero mientras en el átomo de Si no hay pares de electrones sin compartir, en el átomo de P hay dos, por lo que la geometría de las moléculas es, tetraédrica para el tetracloruro de silicio, y piramidal trigonal para el tricloruro de fósforo:



c) Aunque los enlaces Cl—Si son polares por la diferencia de electronegatividad de los átomos, la molécula, debido a su geometría, es apolar por ser cero la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces.

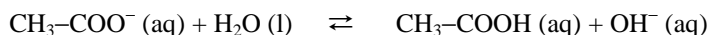
En la molécula PCl<sub>3</sub>, por el contrario, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces y par de electrones libre es mayor que cero, siendo la molécula polar.

**CUESTIÓN 3.- Razona sobre la veracidad de cada una de las siguientes afirmaciones:**

- a) **Cuando se mezclan volúmenes iguales de disoluciones de ácido acético y de hidróxido de sodio, de la misma concentración, el pH de la disolución resultante está entre 1 y 7.**  
b) **Según la teoría de Brønsted el agua es la base conjugada de sí misma.**  
c) **Una disolución acuosa de cloruro de sodio tiene un pH de 7.**

Solución:

a) Falsa. Ambos volúmenes contienen el mismo número de moles de ácido y base, siendo completa la formación de la sal acetato de sodio, la cual se encuentra totalmente disociada en sus iones. El catión Na<sup>+</sup>, ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, mientras que el anión CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, base conjugada relativamente fuerte del ácido CH<sub>3</sub>COOH, si la sufre, y el incremento de formación de iones OH<sup>-</sup> proporciona a la disolución un pH > 7.



b) Falsa. Una molécula de agua puede actuar como ácido al ceder a otra un protón, siendo el par ácido-base conjugado que se forma H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>, en la que el ión OH<sup>-</sup> es la base conjugada del ácido H<sub>2</sub>O.

Por ser el agua una sustancia anfótera, puede actuar como ácido o como base, una molécula de agua puede aceptar un protón de otra, siendo el par ácido-base conjugado que aparece H<sub>2</sub>O/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, siendo H<sub>2</sub>O la base del ácido conjugado H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ .

Puede comprobarse analizando los pares conjugados ácido-base, que el agua no es la base conjugada de sí misma.

c) Verdadera. La sal se encuentra totalmente disociada, y como los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> son ácido y base conjugados excesivamente débiles, no sufren hidrólisis, y al ser iguales las concentraciones de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, por proceder de la autodisociación del agua, el pH de la disolución es 7.

**PROBLEMA 1.-** El cloro es un gas muy utilizado en la industria química, por ejemplo, como blanqueador de papel o para obtener artículos de limpieza. Se puede obtener según la reacción:



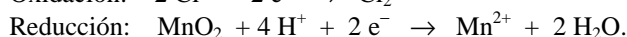
Se quiere obtener 42,6 g de cloro y se dispone de ácido clorhídrico 5 M y de óxido de manganeso (IV).

- Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.
- Calcula el volumen de la disolución de ácido clorhídrico y la masa mínima de óxido de manganeso (IV) que se necesitan para obtener los 42,6 g de cloro.

**DATOS:**  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$ .

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que se producen en el proceso son:



Al ser el número de electrones intercambiados el mismo en ambas semirreacciones, se suman par eliminarlos y se obtiene la reacción iónica ajustada:

$2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Llevando los coeficientes, teniendo presente que los 4  $\text{H}^+$  corresponden a 4 HCl, a la ecuación molecular, se obtiene la reacción ajustada:



b) Los moles de cloro que se quieren obtener son:

$$n = \frac{a(\text{gramos})}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{42,6 \text{ g Cl}_2}{71 \text{ g mol}^{-1} \text{ Cl}_2} = 0,6 \text{ moles Cl}_2, \text{ y como de la ecuación química se deduce}$$

que por cada mol de cloro producido se consumen 4 moles de HCl, los moles de ácido clorhídrico consumidos son:  $n = 0,6 \text{ moles Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 2,4 \text{ moles HCl}$ , que han de encontrarse disueltos en

el volumen de disolución de HCl 5 M utilizado. Este volumen se obtiene de la definición de molaridad:

$$M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} \Rightarrow V = \frac{n(\text{moles})}{M} = \frac{2,4 \text{ moles}}{5 \text{ moles L}^{-1}} = 0,480 \text{ L} = 480 \text{ mL}.$$

De la ecuación química se deduce además, que un mol de  $\text{MnO}_2$  producen un mol de  $\text{Cl}_2$ , y como de cloro se forman 0,6 moles, estos son los moles que se utilizan de  $\text{MnO}_2$ , correspondiéndole la masa:

$$0,6 \text{ moles} \cdot \frac{87 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 52,2 \text{ g}.$$

**Resultado: b)  $V = 480 \text{ mL}$ ; masa = 52,2 g.**