

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** Se desea valorar 50 mL de hidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , 0,25 M. Para ello se utiliza una disolución de ácido clorhídrico, HCl, 0,30 M. Considerando que este hidróxido es una base fuerte, responde a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es el pH de la disolución básica inicial, antes de añadir ácido clorhídrico?
- ¿Qué volumen de disolución de ácido clorhídrico se necesita para alcanzar el punto de equivalencia (neutralización completa)? Los volúmenes son aditivos.

Solución:

a) El hidróxido de calcio, base fuerte, en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado, siendo el equilibrio de disociación:  $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ . La concentración de iones hidroxilos es el doble de la concentración de iones calcio y como la de estos es igual a la de la disolución de la base, resulta:  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 0,25 = 0,5 \text{ M}$ . Luego, el pOH de la disolución es:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 = 0,3$ , y como el  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,3 = 13,7$ , que es el pH de la disolución básica inicial.

b) La reacción de neutralización entre la base  $\text{Ca(OH)}_2$  y el ácido clorhídrico es:

$\text{Ca(OH)}_2 (\text{ac}) + 2 \text{HCl} (\text{ac}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ , en la que se pone de manifiesto que por cada mol de base que reacciona se consumen 2 moles de ácido, por lo que, determinando el número de moles de base en los 50 mL, se sabrán los moles de ácido que se necesitan y de ellos y su concentración el volumen de ácido que se necesita.

Los moles de base son:  $n[\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0125 \text{ moles}$ , por lo que se necesitan  $2 \cdot 0,0125 = 0,025 \text{ moles}$  de HCl para que la reacción de neutralización sea completa, es decir, para que se alcance el punto de equivalencia de la neutralización. Luego, el volumen de disolución de ácido clorhídrico que se necesita es el que contiene 0,025 moles, siendo su valor:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,025 \text{ moles HCl}}{0,30 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0833 \text{ L} = 83,3 \text{ mL}.$$

**Resultado: a) pH = 13,7; b) V = 83,3 mL.**

**CUESTIÓN 1.-** En la siguiente tabla se muestran varios átomos y valores de electronegatividad bastante desordenados.

- Explica la tendencia periódica de esta propiedad y asigna correctamente a cada átomo su electronegatividad.
- En relación con la respuesta anterior explica cuál de estos compuestos:  $\text{K}_2\text{S}$  o  $\text{KCl}$ , será más iónico.

Átomo	S	F	Cl	P
Electronegatividad	4,0	2,1	2,5	3,0

Solución:

a) La electronegatividad es una propiedad periódica que incrementa su valor a medida que se avanza en un período de izquierda a derecha, y disminuye su valor cuando se desciende en un grupo.

El valor de la electronegatividad para los átomos de la tabla es, según su ubicación en la tabla periódica: S = 2,5; F = 4,0; Cl = 3,0 y P = 2,1.

b) La electronegatividad es la tendencia de un átomo de atraer hacia sí el par de electrones del enlace que lo une a otro átomo. De la definición se deduce que por ser el Cl más electronegativo que el S, el átomo de cloro atrae con tanta intensidad el par de electrones del enlace  $\text{K} - \text{Cl}$ , que los transforma en sus respectivos iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , cuya unión electrostática constituye el enlace iónico. El átomo de azufre, al atraer hacia sí con menos intensidad al electrón del potasio, hace que el compuesto  $\text{K}_2\text{S}$  sea de menor carácter iónico que el  $\text{KCl}$ .

**CUESTIÓN 2.-** Explica cuál de estas sales:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCl}$  es la más soluble a partir de los valores de los productos de solubilidad.

**DATOS:**  $K_{\text{ps}} (\text{AgBr}) = 5,6 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{\text{ps}} (\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_{\text{ps}} (\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ .

Solución:

La solubilidad de una sal y el producto de solubilidad de la misma se encuentran relacionados por la expresión:  $K_{ps} = S^2$ , siendo  $S$  la solubilidad y  $K_{ps}$  el producto de solubilidad de la sal AB. Luego, mientras mayor sea el valor del  $K_{ps}$  de la sal mayor será el valor de  $S$ , y en consecuencia, más soluble es la sal. En efecto, para las tres sales la expresión del producto de solubilidad es el expuesto anteriormente, es decir,  $K_{ps} = S^2$ , y despejando el valor de la solubilidad, sustituyendo valores para cada una de las sales y operando, sale el valor de la solubilidad de cada una de ellas expresada en moles  $\cdot L^{-1}$ .

$$\text{Para la sal AgBr: } S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-13}} = \sqrt{56 \cdot 10^{-14}} = 7,48 \cdot 10^{-7} \text{ M;}$$

$$\text{Para la sal AgI: } S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-16}} = 1,049 \cdot 10^{-8} \text{ M;}$$

$$\text{Para la sal AgCl: } S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Por ser mayor la solubilidad de la sal AgCl, esta es la más soluble.

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- Para conocer la concentración de una disolución de agua oxigenada, se realiza una valoración redox que puede resumirse en la siguiente reacción:**

**Permanganato de potasio + agua oxigenada + ácido sulfúrico  $\rightleftharpoons$  Sulfato manganoso + oxígeno molecular + sulfato potásico + agua.**

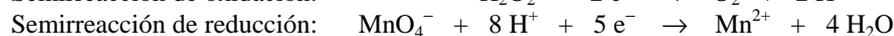
- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.**
- Para la valoración de 10 mL de la muestra de agua oxigenada se gastan 50 mL de disolución 0,02 M de permanganato. Calcula la concentración de la disolución de agua oxigenada.**

Solución:

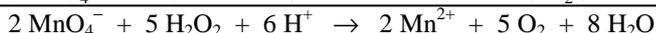
La ecuación molecular de la reacción es:



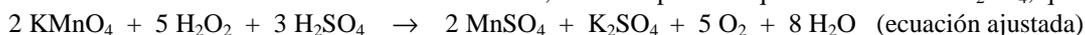
Las semirreacciones de oxidación-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, quedando la ecuación iónica ajustada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 6  $\text{H}^+$  son 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , queda:



b) De la ecuación molecular se desprende que por cada 2 moles de permanganato reaccionan 5 moles de agua oxigenada, por lo que determinando los moles de permanganato que se gastan, se obtienen los moles de agua oxigenada en los 10 mL de disolución, y a partir de ellos, aplicando la definición de molaridad se halla la concentración del agua oxigenada.

$$\text{Moles de KMnO}_4 \text{ gastados: } n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,001 \text{ moles,}$$

siendo los moles de agua oxigenada en el volumen de disolución valorado los  $\frac{5}{2}$  de 0,001 = 0,0025 moles,

que al encontrarse disueltos en un volumen de 0,010 L proporciona a la disolución la concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0025 \text{ moles H}_2\text{O}_2}{0,010 \text{ L}} = 0,25 \text{ M.}$$

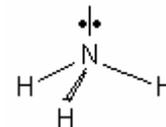
**Resultado: b)  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,25 \text{ M.}$**

**CUESTIÓN 1.- Describe la geometría molecular del  $\text{NH}_3$  mediante orbitales híbridos, señalando los orbitales implicados en enlaces  $\sigma$  y el que está ocupado por un par electrónico solitario. Explica la polaridad de sus enlaces y si la molécula es polar.**

Solución:

La configuración electrónica del último nivel de los átomos de hidrógeno y nitrógeno son H:  $1s^1$  y N:  $2s^2 2p^3$ . El átomo de nitrógeno, por combinación lineal de su orbital  $2s$  con los tres orbitales  $2p$ , produce cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , uniéndose tres de ellos con el orbital  $1s$  de tres hidrógenos para formar la molécula  $NH_3$ , en la que el solapamiento de los orbitales  $1s$  de los hidrógenos con tres orbitales híbridos  $sp^3$  dan lugar a tres enlaces  $\sigma$ , mientras que en el orbital híbrido  $sp^3$  que queda, se sitúa el par de electrones no compartidos del nitrógeno.

Por tratarse de una molécula en la que el átomo central utiliza orbitales híbridos y posee un par de electrones no compartidos, su geometría es piramidal trigonal, con los átomos de hidrógenos situados en los vértices del triángulo de la base y el par de electrones no compartidos en el vértice de la pirámide.

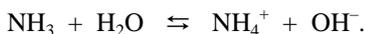


Debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos N y H, los enlaces N — H se encuentran polarizados, con el polo parcial positivo sobre el átomo de hidrógeno y el parcial negativo sobre el nitrógeno,  $N^{\delta-} - H^{\delta+}$ . Por esta razón y debido a la geometría de la molécula, ésta presenta un momento dipolar resultante suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, que se dirigen hacia el átomo de nitrógeno y, por ello, la molécula es polar.

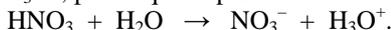
**CUESTIÓN 2.- Clasifica de menor a mayor pH las disoluciones acuosas de igual concentración que se pueden obtener con  $NH_3$ ,  $HNO_3$ ,  $KOH$  y  $NH_4NO_3$ . Razona la respuesta escribiendo las correspondientes reacciones de equilibrio.**

Solución:

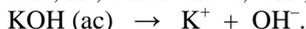
El amoníaco es una base débil que recibe un protón del agua para formar el catión  $NH_4^+$  e iones hidróxidos  $OH^-$ , por lo que el pH de la disolución formada es básico. La reacción que tiene lugar es:



El ácido nítrico es un ácido fuerte que cede un protón al agua para formar el anión  $NO_3^-$  y el ión oxidrilo  $H_3O^+$ , por lo que el pH de la disolución es muy ácido. La reacción que se produce es:



El hidróxido de potasio es una base fuerte que se disocia en disolución acuosa produciendo los iones potasio,  $K^+$ , e hidróxidos,  $OH^-$ , por lo que el pH de la disolución es muy básico.



La sal nitrato amónico se disocia totalmente en disolución y el catión amonio,  $NH_4^+$ , se hidroliza según la ecuación:  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ , que por incrementar la concentración de iones oxonios proporciona a la disolución un carácter ácido.

Luego, el orden de menor a mayor pH de las disoluciones, es decir, el orden de disolución más ácida a más básica es:  $pH(HNO_3) < pH(NH_4NO_3) < pH(NH_3) < pH(KOH)$ .