

## QUÍMICA

**Calificación:** El alumno elegirá UNA de las dos opciones. Cada pregunta se calificará con 2 puntos.

### OPCIÓN A

1. Dados los elementos Na, C, Si y Ne, y justificando las respuestas:
  - 1.1. Indique el número de electrones desapareados que presenta cada uno en el estado fundamental.
  - 1.2. Ordénelos de menor a mayor primer potencial de ionización.
2. 2.1. Dada la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta H^\circ < 0$ , razone como influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.  
2.2. Nombre cada monómero, emparejelo con el polímero al que da lugar y cite un ejemplo de un uso doméstico y/o industrial de cada uno de ellos.  
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$        $\text{CH}_2=\text{CHCl}$       policloruro de vinilo      poliestireno      polietileno
3. 100 g de NaBr se tratan con ácido nítrico concentrado de densidad 1,39 g/mL y riqueza 70 % en masa, hasta reacción completa. Sabiendo que los productos de la reacción son  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y agua:
  - 3.1. Ajuste las semirreacciones que tienen lugar por el método del ion-electrón, la ecuación iónica y molecular.
  - 3.2. Calcule el volumen de ácido nítrico consumido.
4. 4.1. Determine la solubilidad en agua del cloruro de plata a 25 °C, expresada en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , si su  $K_{\text{ps}}$  es  $1,7\cdot 10^{-10}$  a dicha temperatura.  
4.2. Determine la solubilidad del cloruro de plata en una disolución 0,5 M de cloruro de calcio, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.
5. 15,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida se neutralizan con 20,0 mL de una disolución de hidróxido de potasio 0,10 M:
  - 5.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule la concentración molar de la disolución del ácido.
  - 5.2. Describa los pasos a seguir en el laboratorio para realizar la valoración anterior, nombrando el material y el indicador empleados.

### OPCIÓN B

1. El flúor y el oxígeno reaccionan entre sí formando difluoruro de oxígeno ( $\text{OF}_2$ ). Indique razonadamente:
  - 1.1. La estructura de Lewis y el tipo de enlace que existirá en la molécula.
  - 1.2. La disposición de los pares electrónicos, la geometría molecular, el valor previsible del ángulo de enlace y si es polar o apolar.
2. 2.1. Escriba la fórmula semidesarrollada y justifique si alguno de los siguientes compuestos presenta isomería cis-trans: (a) 1,1-dicloroetano (b) 1,1-dicloroeteno (c) 1,2-dicloroetano (d) 1,2-dicloroeteno  
2.2. Para las sales  $\text{NaCl}$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :
  - 2.2.1. Escriba las ecuaciones químicas de su disociación en agua.
  - 2.2.2. Razone si las disoluciones obtenidas serán ácidas, básicas o neutras.
3. 1,12 L de HCN gas, medidos a 0 °C y 1 atm, se disuelven en agua obteniéndose 2 L de disolución, calcule:
  - 3.1. La concentración de todas las especies presentes en la disolución.
  - 3.2. El valor del pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.
4. 4.1. Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones  $\text{Cu}^{2+}$  0,1 M. Calcule el tiempo que tiene que transcurrir para que se deposite todo el cobre metálico de la disolución.  
4.2. En un matraz de 1,5 L, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y se calienta a 35 °C. Parte del  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcule el porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado.
5. En el laboratorio se construye la pila en condiciones estándar:  $\text{Cu}(\text{s}) \mid \text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(\text{ac}, 1 \text{ M}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ 
  - 5.1. Haga un dibujo del montaje, indicando el material y los reactivos necesarios.
  - 5.2. Escriba las semirreacciones de reducción y oxidación, la reacción iónica global de la pila y calcule el potencial de la misma en condiciones estándar.  
Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 1 atm = 101,3 kPa; 1 F = 96 500 C;  
 $K_{\text{a}}(\text{HCN}) = 5,8\cdot 10^{-10}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

# Soluciones

## OPCIÓN A

1. Dados los elementos Na, C, Si y Ne, y justificando las respuestas:
- Indica el número de electrones desapareados que presenta cada uno en el estado fundamental.
  - Ordénalos de menor a mayor primer potencial de ionización.

(A.B.A.U. extr. 19)

### Solución:

Las configuraciones electrónicas de los estados fundamentales se construyen basándose en los principios de mínima energía, de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund.

El principio de mínima energía dice que los electrones deben ir ocupando los orbitales en orden creciente de energía. El orden de energía de los orbitales puede verse en el diagrama de Möller, siguiendo el sentido de las flechas de arriba a abajo.

Quedaría:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con los mismos cuatro números cuánticos iguales.

Los tres primeros números cuánticos definen las propiedades del orbital atómico:

**n**: principal, indica el nivel de energía. Los valores posibles son números enteros: **n** = 1, 2, 3...

**l**: secundario, indica la forma del orbital. Los valores posibles son: **l** = 0, 1, 2..., **n** - 1.

**m**: magnético, indica la orientación del orbital. Los valores posibles son: **m** = -**l**, -**l** + 1..., -1, 0, 1..., **l** - 1, **l**.

El último número cuántico:

**s**: spin, indica el sentido de giro del electrón. Los valores posibles son: **s** = +½ y -½.

Las configuraciones electrónicas de los estados fundamentales serían:

Na: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>1</sup>

C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

Si: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>

Ne: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>

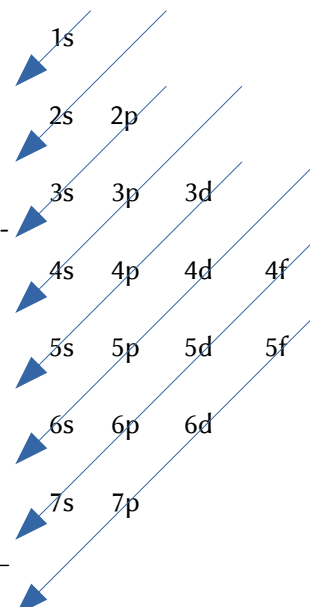
El electrón 3s del sodio está desapareado.

La regla de máxima multiplicidad de Hund dice que los electrones del mismo subnivel tienden a disponerse con sus espines paralelos. Los dos electrones del subnivel 2p del carbono y del subnivel 3p del silicio estarán desapareados.

C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>

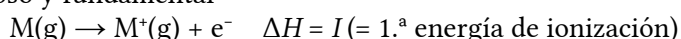
Si: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sub>x</sub><sup>1</sup> 3p<sub>y</sub><sup>1</sup>

El átomo de neón no tiene ningún electrón desapareado.



### Solución:

La primera energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo a un mol de elemento en estado gaseoso y fundamental



Es una propiedad periódica. Disminuye al descender en un grupo, debido al aumento del radio atómico.

$$I(\text{Si}) < I(\text{C})$$

Aumenta hacia la derecha en el período, por la disminución del radio atómico y el aumento de la carga nuclear.

$$I(\text{Na}) < I(\text{Si})$$

$$I(\text{C}) < I(\text{Ne})$$

El orden final es:

$$I(\text{Na}) < I(\text{Si}) < I(\text{C}) < I(\text{Ne})$$

2. a) Dada la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta H^\circ < 0$ , razona cómo influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.
- b) Nombra cada monómero, emparejalo con el polímero al que da lugar y cita un ejemplo de un uso doméstico y/o industrial de cada uno de ellos.
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$        $\text{CH}_2=\text{CHCl}$       policloruro de vinilo      poliestireno      polietileno.

(A.B.A.U. extr. 19)

### Solución:

- a) La constante de equilibrio varía con la temperatura segundo la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), si  $T_2 > T_1$ :

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

### Solución:

- b) Monómeros

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ : eteno (monómero del polietileno)

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ : cloroeteno (monómero del policloruro de vinilo)

Ejemplos de uso de polímeros:

Policloruro de vinilo: aislante cables eléctricos.

Poliestireno: aislante térmico.

Polietileno: fabricación de envases.

3. 100 g de NaBr se tratan con ácido nítrico concentrado de densidad 1,39 g/cm<sup>3</sup> y riqueza 70 % en masa, hasta reacción completa. Sabiendo que los productos de la reacción son Br<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> y agua:

- a) Ajusta las semirreacciones que tienen lugar por el método del ion-electrón, la ecuación iónica y la molecular.
- b) Calcula el volumen de ácido nítrico consumido.

(A.B.A.U. extr. 19)

**Rta.:** a)  $2 \text{Br}^-(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;

$2 \text{NaBr}(\text{aq}) + 4 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{NaNO}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; b)  $V = 126 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ .

### Datos

Masa de bromuro de sodio

### Cifras significativas: 3

$m(\text{NaBr}) = 100 \text{ g}$

**Datos**

Disolución de ácido nítrico: Densidad  
Riqueza

Masa molar del bromuro de sodio

Masa molar del ácido nítrico

**Incógnitas**

Volumen de disolución de HNO<sub>3</sub> que reacciona

**Cifras significativas: 3**

$$\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$$

$$r = 70,0 \%$$

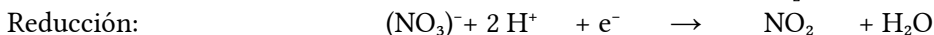
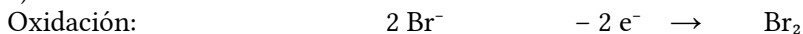
$$M(\text{NaBr}) = 103 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{HNO}_3) = 63,0 \text{ g/mol}$$

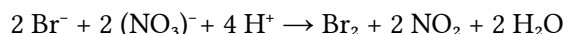
V

**Solución:**

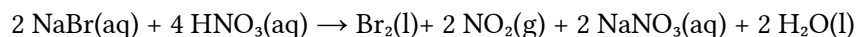
a) Las semirreacciones iónicas son:



Multiplicando la segunda por 2 y sumando, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Sumando 2 Na<sup>+</sup> y 2 (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:



b) La cantidad de bromuro de sodio que hay en 100 g es:



$$n = 100 \text{ g NaBr} \frac{1 \text{ mol NaBr}}{103 \text{ g NaBr}} = 0,972 \text{ mol NaBr}$$


La cantidad de ácido nítrico necesaria para reaccionar con esa cantidad de bromuro de sodio es:

$$n' = 0,972 \text{ mol NaBr} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{2 \text{ mol NaBr}} = 1,94 \text{ mol HNO}_3$$

El volumen de disolución ácido nítrico del 70 % y densidad 1,39 g/cm<sup>3</sup> que contiene esa cantidad es:

$$V = 1,94 \text{ mol HNO}_3 \frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \frac{100 \text{ g D HNO}_3}{70,0 \text{ g HNO}_3} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{1,39 \text{ g D HNO}_3} = 126 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

4. a) Determina la solubilidad en agua del cloruro de plata a 25 °C, expresada en g/dm<sup>3</sup>, si su  $K_{ps}$  es  $1,7 \cdot 10^{-10}$  a dicha temperatura. 
- b) Determina la solubilidad del cloruro de plata en una disolución de concentración 0,5 mol/dm<sup>3</sup> de cloruro de calcio, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada. 

(A.B.A.U. extr. 19) 

**Rta.:** a)  $s' = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ ; b)  $s_2' = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ g/dm}^3$ .

**Datos**

Producto de solubilidad del AgCl

Temperatura

Concentración de la disolución del CaCl<sub>2</sub>

Masa molar del cloruro de plata

**Incógnitas**

Solubilidad (g/dm<sup>3</sup>) del AgCl en agua

Solubilidad (g/dm<sup>3</sup>) del AgCl en CaCl<sub>2</sub> 0,5 mol/dm<sup>3</sup>

**Cifras significativas: 2**

$$K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$[\text{CaCl}_2] = 0,50 \text{ mol/dm}^3$$

$$M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g/mol}$$

$s'$

$s_2'$

### Otros símbolos

Concentración (mol/dm<sup>3</sup>) en de AgCl en agua  $s$

Concentración (mol/dm<sup>3</sup>) en de AgCl en CaCl<sub>2</sub> 0,5 mol/dm<sup>3</sup>  $s_2$

### Ecuaciones

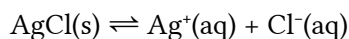
Cantidad (número de moles)  $n = m / M$

Concentración molar (mol/dm<sup>3</sup>)  $s = n / V = s' / M$

Producto de solubilidad del equilibrio:  $B_b A_a(s) \rightleftharpoons b B^{\beta+}(aq) + a A^{\alpha-}(aq)$   $K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

### Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es



		AgCl	$\rightleftharpoons$	Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>e</sub>			$s$	$s$	mol/dm <sup>3</sup>

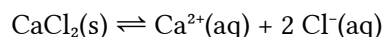
La constante de equilibrio  $K_{ps}$  es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]_e \cdot [\text{Cl}^-]_e = s \cdot s = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl/dm}^3 \text{ D}$$

$$s' = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143 \text{ g/mol} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g AgCl / dm}^3 \text{ D}$$

b) Si el CaCl<sub>2</sub> se encuentra totalmente dissociado



la concentración de ion cloruro será  $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 0,50 = 1,0 \text{ mol/dm}^3$ .

Llamando  $s_2$  a la concentración del AgCl que se disuelve en la disolución de CaCl<sub>2</sub> y escribiendo el equilibrio

		AgCl	$\rightleftharpoons$	Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Concentración inicial	[X] <sub>o</sub>			0	1,0	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración que reacciona o se forma	[X] <sub>r</sub>	$s_2$	$\rightarrow$	$s_2$	$s_2$	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>e</sub>			$s_2$	$1,0 + s_2$	mol/dm <sup>3</sup>

La constante de equilibrio  $K_{ps}$  es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]_e \cdot [\text{Cl}^-]_e = s_2 \cdot (1,0 + s_2) = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

En primera aproximación, podemos considerar  $s_2$  despreciable  $s$  frente a 1,0, ( $s_2 \ll 1,0$ ). Entonces:

$$1,0 s_2 \approx 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$s_2 \approx 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

que es despreciable frente a 1,0.

$$s_2' = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143 \text{ g/mol} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ g AgCl / dm}^3 \text{ D}$$

menor que la solubilidad en agua (efecto del ion común).

5. 15,0 cm<sup>3</sup> de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida se neutralizan con 20,0 cm<sup>3</sup> de una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,10 mol/dm<sup>3</sup>:

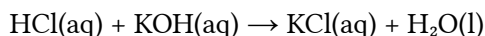
- Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución del ácido.
- Describe los pasos a seguir en el laboratorio para realizar la valoración anterior, nombrando el material y el indicador empleados.

(A.B.A.U. extr. 19)

**Rta.:**  $[\text{HCl}] = 0,13 \text{ mol/dm}^3$ .

**Solución:**

a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se gastaron  $20,0 \text{ cm}^3$  de disolución de hidróxido de potasio de concentración  $0,100 \text{ mol/dm}^3$ , la cantidad de hidróxido de potasio que reacciona es:

$$n(\text{KOH}) = 20,0 \text{ cm}^3 \text{ D KOH} \frac{0,100 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

La cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

$$[\text{HCl}] = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{15,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,133 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de  $25 \text{ cm}^3$  se miden  $15,0 \text{ cm}^3$  de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de  $100 \text{ cm}^3$ . Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se volverá de color amarillo. Se llena una bureta de  $25 \text{ cm}^3$  con disolución de KOH de concentración  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer  $15 \text{ cm}^3$  sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de KOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a azul. Se anota el volumen de KOH gastado (p. ej.  $20,5 \text{ cm}^3$ ) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con KOH hasta el cero. Se miden otros  $15,0 \text{ cm}^3$  de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de azul de bromotimol. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej.  $19,5 \text{ cm}^3$ ). Ahora se deja caer el KOH gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador gire de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de  $25 \text{ cm}^3$  (graduada en  $0,1 \text{ cm}^3$ ), pipeta (1) de  $25 \text{ cm}^3$  con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de  $100 \text{ cm}^3$ , disolución de azul de bromotimol.

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

## OPCIÓN B

1. El flúor y el oxígeno reaccionan entre sí formando difluoruro de oxígeno ( $\text{OF}_2$ ). Indica razonadamente:

- a) La estructura de Lewis y el tipo de enlace que existirá en la molécula.
- b) La disposición de los pares electrónicos, la geometría molecular, el valor previsible del ángulo de enlace y si es polar o apolar.

(A.B.A.U. extr. 19)

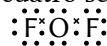
**Solución:**

a) Las configuraciones electrónicas de los átomos son:

F ( $Z = 9$ ):  $1s^2 2s^2 2p^5$

O ( $Z = 8$ ):  $1s^2 2s^2 2p^4$

El átomo central es el de oxígeno, que tiene 6 electrones en su capa de valencia. Dos de estos electrones forman enlaces covalentes con los dos átomos de flúor, mientras que los otros cuatro se distribuyen en dos pares no enlazantes, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:



El compuesto tendrá enlace covalente. Cada átomo de flúor comparte su electrón desapareado con uno de los electrones desapareados del oxígeno.

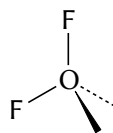
b)

La teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) supone que los electrones de valencia, junto con los de los átomos que forman enlace con él, rodean a un átomo formando parejas, en las que la repulsión entre los electrones de cada pareja es pequeña, debido a que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta a repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los  $\pi$ ) y entre los pares enlazantes y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más lejos posible.

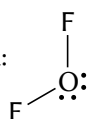
Esta teoría es la que da una justificación más sencilla de los ángulos de enlace. La repulsión de dos pares da una disposición lineal con ángulos de  $180^\circ$ , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de  $120^\circ$  y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de  $109,5^\circ$ .

Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica.

La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). En la molécula de difluoruro de oxígeno, el átomo de oxígeno está en el centro del tetraedro y los dos átomos de flúor en dos vértices, y en los otros dos están los pares no enlazantes.



tes que no «se ven». La molécula será triangular plana:

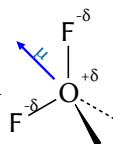


Estos pares no enlazantes se encuentran más cerca del átomo de oxígeno que los pares de enlace con los átomos de flúor. Al estar más cerca, se deberían repeler con más fuerza, abriendo el ángulo entre ellos y haciendo más pequeño el ángulo entre los enlaces con los átomos de flúor. Para una molécula simétrica, como el metano, el ángulo de enlace es de  $109,5^\circ$ , por lo que en la molécula de difluoruro de oxígeno debería ser menor. (El ángulo medido experimentalmente es de  $103^\circ$ ).

La electronegatividad mide la tendencia que tiene un átomo a atraer hacia sí el par de electrones del enlace y la resistencia a dejarlos marchar.

Como el flúor es más electronegativo que el oxígeno, existe un momento dipolar de enlace

$\text{O}^{\delta+} \rightarrow \text{F}^{\delta-}$ , que se representa por un vector. Como los vectores momento dipolar  $\text{O}^{\delta+} \rightarrow \text{F}^{\delta-}$  forman un ángulo de  $103^\circ$ , su suma vectorial no es nula, y la molécula será polar.



2. a) Para las sales NaCl y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

a.1) Escribe las ecuaciones químicas de su disociación en agua.

a.2) Razona si las disoluciones obtenidas serán ácidas, básicas o neutras.

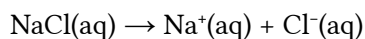
b) Escribe la fórmula semidesarrollada y justifica si alguno de los siguientes compuestos presenta isomería cis-trans:

b.1) 1,1-dicloroetano    b.2) 1,1-dicloroeteno    b.3) 1,2-dicloroetano    b.4) 1,2-dicloroeteno.

(A.B.A.U. extr. 19)

### Solución:

a) Para el cloruro de sodio:



El nitrato de amonio



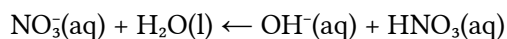
b) El cloruro de sodio tendrá pH neutro. Tanto el ion cloruro como el ion sodio vienen de especies fuertes (el  $\text{Na}^+$  de la base fuerte hidróxido de sodio y el  $\text{Cl}^-$  del ácido fuerte HCl), y no reaccionan con el agua.

El nitrato de amonio tendrá carácter ácido.

Al disolverse el nitrato de amonio, (compuesto iónico), sus iones se solvatarán y se separarán.

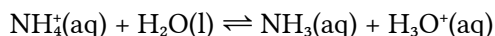


El ion nitrato proviene de un ácido fuerte (el ácido nítrico), y el posible equilibrio



está totalmente desplazado hacia la izquierda. No se hidroliza.

Pero el ion amonio proviene de una base débil (el amoníaco), y se hidroliza.



Este equilibrio produce exceso de iones oxonio, lo que confiere a la disolución un carácter ácido.

### Solución:

b.1) 1,1-Dicloroetano:  $\text{CHCl}_2\text{-CH}_3$

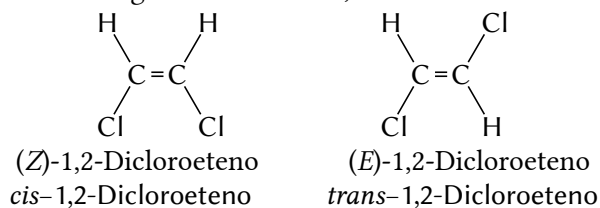
b.2) 1,1-Dicloroeteno:  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$

b.3) 1,2-Dicloroetano:  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$

b.4) 1,2-Dicloroeteno:  $\text{CHCl=CHCl}$

Un compuesto tendrá isomería geométrica (cis-trans), si tiene al menos un doble enlace en el que los grupos unidos a cada carbono del doble enlace sean distintos.

El único compuesto que tiene isomería geométrica es el 1,2-dicloroeteno:



3. 1,12 dm<sup>3</sup> de HCN gas, medidos a 0 °C y 1 atm, se disuelven en agua obteniéndose 2 dm<sup>3</sup> de disolución.

Calcula:

a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución.

b) El valor del pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 1 atm = 101,3 kPa;  $K_a(\text{HCN}) = 5,8\cdot 10^{-10}$ .

(A.B.A.U. extr. 19)

**Rta.:** a)  $[\text{HCN}] = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{CN}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,8\cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ; b) pH = 5,43;  $\alpha = 0,015 \%$ .

### Datos

Gas: Volumen

Presión

Temperatura

Volumen de la disolución

Constante de acidez del HCN

Constante de los gases ideales

Producto iónico del agua

### Incógnitas

Concentración de todas las especies en el equilibrio

Grado de disociación del HCN en la disolución

pH de la disolución

### Otros símbolos

Disolución

Concentración (mol/dm<sup>3</sup>) de base débil que se disocia

Cantidad de la sustancia X

### Cifras significativas: 3

$V = 1,12 \text{ dm}^3 = 0,00112 \text{ m}^3$

$p = 1,00 \text{ atm} = 1,013\cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T = 0 \text{ °C} = 273 \text{ K}$

$V_D = 2,00 \text{ dm}^3$

$K_a = 5,80\cdot 10^{-10}$

$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

$[\text{HCN}]_e$ ,  $[\text{CN}^-]_e$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$ ,  
 $[\text{OH}^-]_e$

$\alpha$

pH

D

x

$n(X)$



### Otros símbolos

Cantidad disociada

$n_d$

Cantidad inicial

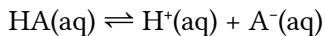
$n_0$

Concentración de la sustancia X

$[X]$

### Ecuaciones

Constante de acidez de un ácido monoprótico:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e}$$

pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

pOH

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Producto iónico del agua

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

De estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

### Solución:

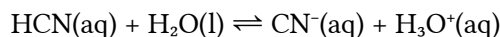
a) Suponiendo comportamiento ideal para el cianuro de hidrógeno gas

$$n(\text{HCN}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,00112 \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,0500 \text{ mol HCN(g)}$$

La concentración de la disolución será:

$$[\text{HCN}]_0 = \frac{n(\text{HCN})}{V_D} = \frac{0,0500 \text{ mol HCN}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,0250 \text{ mol/dm}^3$$

Como el cianuro de hidrógeno es un ácido débil, se disociará en agua según la ecuación:



		HCN	$\rightleftharpoons$	$\text{CN}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	0,0250		0	$\approx 0$	$\text{mol/dm}^3$
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,0250 - x$		$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$

La constante de equilibrio  $K_a$  es:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HCN}]_e} = \frac{x \cdot x}{(0,0250 - x)} = 5,80 \cdot 10^{-10}$$

Si, en primera aproximación, consideramos despreciable  $x$  frente a 0,025, la ecuación se reduce a:

$$x = \sqrt{0,0250 \cdot 5,80 \cdot 10^{-10}} = 3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,025 es despreciable.

Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{CN}^-]_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_e = x = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{HCN}]_e = 0,025 - x = 0,025 \text{ mol/dm}^3$$

La concentración de iones hidróxido se calcula a partir de la constante de equilibrio del agua:

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e \Rightarrow [\text{OH}^-]_e = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,81 \cdot 10^{-6}} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

También puede calcularse a partir del pH cómo se muestra más adelante.

b) El pH es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(3,86 \cdot 10^{-6}) = 5,42$$

*Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el cianuro de hidrógeno fuera un ácido fuerte, el pH de una disolución  $\approx 0,025 \text{ mol/dm}^3$  sería  $\text{pH} \approx 14,00 + \log 0,025 \approx 1,6$ . Uno ácido débil tendrá un pH menos ácido, más próximo a 7.*

Conocido el pH, puede calcularse la concentración de iones hidróxido a partir del pOH:

$$\text{pOH} = 14,00 - 5,42 = 8,58$$

$$[\text{OH}^-]_e = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-8,58} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCN}]_d}{[\text{HCN}]_0} = \frac{3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}{0,0250 \text{ mol/dm}^3} = 1,52 \cdot 10^{-4} = 0,0152 \%$$

*Análisis: El grado de disociación es muy pequeño, por lo que la aproximación hecha para calcular la concentración disociada es aceptable. También es compatible con el dato de que el cianuro de hidrógeno es un ácido débil y, por tanto, poco disociado.*

4. a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de  $250 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa de iones  $\text{Cu}^{2+}$  de concentración  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Calcula el tiempo que tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico.

b) En un matraz de  $1,5 \text{ dm}^3$ , en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y se calienta a  $35^\circ\text{C}$ . Parte del  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}$ .

(A.B.A.U. extr. 19)

**Rta.:** a)  $t = 54 \text{ min.}$ ; b)  $\alpha = 69 \%$ .

a)

#### Datos

Intensidad de corriente eléctrica

Volumen de disolución

Concentración de ion cobre(II)

Faraday (1 mol de electrones)

#### Cifras significativas: 2

$$I = 1,5 \text{ A}$$

$$V = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$$

#### Incógnitas

Tiempo necesario para depositar todo el cobre

$t$

#### Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles)

$n$

Carga eléctrica

$Q$

#### Ecuaciones

Intensidad de corriente eléctrica

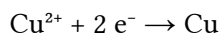
$$I = Q / t$$

#### Solución:

La cantidad de ion cobre(II) presente en la disolución es:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 0,10 \frac{\text{mol Cu}^{2+}}{\text{dm}^3} = 0,025 \text{ mol Cu}^{2+}$$

La reacción en el cátodo es:



La cantidad de electrones necesaria para que se deposite todo el cobre es:

$$n(\text{e}) = 0,025 \text{ mol Cu}^{2+} \cdot \frac{2 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} = 0,050 \text{ mol e}$$

La carga eléctrica equivalente es:

$$Q = 0,050 \text{ mol e} \cdot \frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol e}} = 4,8 \cdot 10^3 \text{ C}$$

Se calcula el tiempo con la expresión de la intensidad:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{4,8 \cdot 10^3 \text{ C}}{1,5 \text{ A}} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ s} = 54 \text{ min.}$$

b)

#### Datos

Volumen

**Cifras significativas: 3**

$$V = 1,50 \text{ dm}^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Temperatura

$$T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}$$

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

$$n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0800 \text{ mol}$$

Presión en el equilibrio

$$p = 2,27 \text{ atm} = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Constante de los gases ideales

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### Incógnitas

Porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado

$\alpha$

#### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

Ecuación de estado de los gases ideales

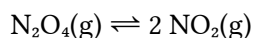
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Constante de equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

#### Solución:

b) La ecuación química es:



Llamando  $x$  a la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

		$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$\rightarrow$	$2x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,0800 - x$		$2x$	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será

$$n_t = 0,0800 - x + 2x = 0,0800 + x$$

Por otra parte, se puede calcular la cantidad de gas a partir de la presión total

$$n_t = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 0,135 \text{ mol gas}$$

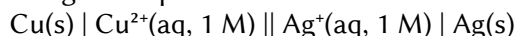
Despejando

$$x = 0,135 - 0,080 = 0,055 \text{ mol de N}_2\text{O}_4 \text{ que se disocian}$$

El porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado es:

$$\alpha = \frac{n_r}{n_0} = \frac{0,055}{0,080} = 0,69 = 69 \%$$

5. En el laboratorio se construye la siguiente pila en condiciones estándar:



a) Haz un dibujo del montaje, indicando el material y los reactivos necesarios.

b) Escribe las semirreacciones de reducción y oxidación, la reacción iónica global de la pila y calcula el potencial de la misma en condiciones estándar.

Datos:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ .

(A.B.A.U. extr. 19)

### Solución:

a) Material: Dos vasos de precipitados de  $100 \text{ cm}^3$ , un tubo de vidrio en forma de U, un voltímetro de corriente continua, cables y pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de cobre y plata pulidas, disoluciones de nitrato de cobre(II), de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ , y nitrato de plata(II), de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de cloruro de potasio para el puente salino.

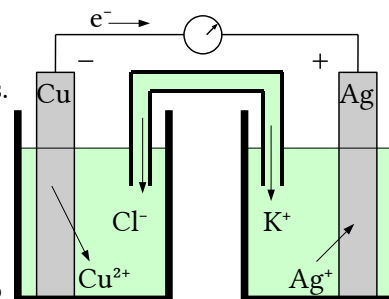
El montaje de la pila en el laboratorio consistiría en dos recipientes, por ejemplo dos vasos de precipitados, conectados por un puente salino. Un recipiente contendría una disolución de nitrato de cobre(II) y un electrodo de cobre metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de plata(II) y un electrodo de plata metálico.

Los dos electrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir la f.e.m. de la pila.

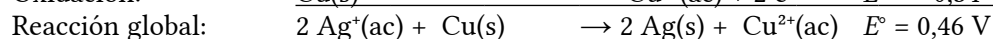
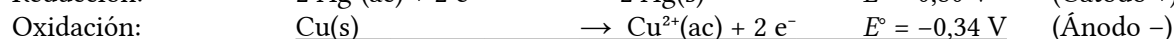
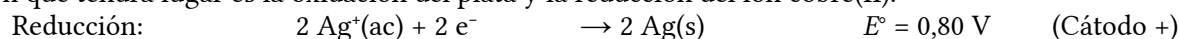
El sentido de circulación de los electrones será desde el polo negativo (ánodo Cu) hacia el polo positivo (cátodo Ag) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

Material: Vasos de precipitados de  $100 \text{ cm}^3$  (2), tubo en U, cables con pinzas, voltímetro.

Reactivos: láminas de cobre y plata pulidas, disoluciones de nitrato de plata de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  y sulfato de cobre(II) de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de cloruro de potasio para el puente salino.



b) ) En una pila galvánica formada por un electrodo de cobre y otro de plata en condiciones estándar, la reacción que tendrá lugar es la oxidación del plata y la reducción del ión cobre(II).



El criterio para indicar si una reacción es espontánea es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa. La reacción es espontánea porque la relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial de reacción es:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0,46) < 0$$

Cuestiones y problemas de las [Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad](#) (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

[Respuestas](#) y composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Algunos cálculos se hicieron con una [hoja de cálculo](#) de [LibreOffice](#) u [OpenOffice](#) del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión [CLC09](#) de Charles Lalanne-Cassou.

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de [traducindote](#), de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las [recomendaciones](#) del Centro Español de Metrología (CEM)

Se consultó el chat de BING y se usaron algunas respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 19/07/23