

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

1. 1.1. Nombre los siguientes compuestos e identifique y nombre los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos: $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 1.2. Razone por qué el valor de la energía reticular (en valor absoluto) para el fluoruro de sodio es mayor que para el cloruro de sodio y cuál de ellos tendrá mayor punto de fusión.
2. 2.1. Deduzca la hibridación del átomo central en la molécula de BeF_2 .
 2.2. La reacción $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + 2 \text{D}$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos.
 2.2.1 Escriba la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción.
 2.2.2. Indique el orden total de la reacción.
3. El KMnO_4 reacciona con hipoclorito de potasio, KClO , en medio ácido sulfúrico, formando KClO_3 , MnSO_4 , K_2SO_4 y agua.
 3.1. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
 3.2. ¿Qué volumen de una disolución que contiene 15,8 g de permanganato de potasio por litro reacciona completamente con 2,0 litros de otra disolución que contiene 9,24 g de hipoclorito de potasio por litro?
4. Una disolución 0,064 M de un ácido monoprótico (HA) tiene un pH de 3,86. Calcule:
 4.1. La concentración de todas las especies presentes en la disolución y el grado de ionización del ácido.
 4.2. El valor de la constante K_a del ácido y de la constante K_b de su base conjugada.
5. En el laboratorio se mezclan 30 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y 40 mL de una disolución 0,1 M de KI, obteniéndose 0,86 gramos de un precipitado de PbI_2 .
 5.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule el porcentaje de rendimiento de la misma.
 5.2. Indique el material y el procedimiento que emplearía para separar el precipitado formado.

OPCIÓN B

1. 1.1. Establezca la geometría de las moléculas BF_3 y NH_3 mediante la teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPEV).
 1.2. Complete la siguiente reacción: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
 Identifique el tipo de reacción y nombre los compuestos orgánicos que participan en ella.
2. 2.1. Razone por qué a 1 atm de presión y a 25 °C de temperatura, el H_2O es un líquido y el H_2S es un gas.
 2.2. Dados los compuestos BaCl_2 y NO_2 , nómbralos y razone el tipo de enlace que presenta cada uno.
3. El cloro gas se puede obtener según la reacción: $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
 Se introducen 0,90 moles de HCl y 1,2 moles de O_2 en un recipiente cerrado de 10 L en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a 390 °C y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de Cl_2 .
 3.1. Calcule el valor de la constante K_c .
 3.2. Calcule la presión parcial de cada componente en el equilibrio y a partir de ellas calcule el valor de K_p .
4. A 25 °C el producto de solubilidad del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ es $6,5 \cdot 10^{-10}$. Calcule:
 4.1. La solubilidad de la sal y las concentraciones molares de los iones yodato y bario.
 4.2. La solubilidad de la citada sal, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, en una disolución 0,1 M de KIO_3 a 25 °C en la que esta sal se encuentra totalmente disociada.
5. 5.1 Haga un esquema indicando el material y los reactivos que se necesitan para construir en el laboratorio la pila que tiene la siguiente notación $\text{Fe}(\text{s}) \mid \text{Fe}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M}) \mid \text{Cu}(\text{s})$.
 5.2. Escriba las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo e indique sus polaridades. Escriba la reacción iónica global y calcule la fuerza electromotriz de la pila.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

Soluciones

OPCIÓN A

1. a) Nombra los siguientes compuestos e identifica y nombra los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos:
- $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- b) Razona por qué el valor de la energía reticular (en valor absoluto) para el fluoruro de sodio es mayor que para el cloruro de sodio y cuál de ellos tendrá mayor punto de fusión.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

	Fórmula	Nombre	Tipo	Grupo funcional	
a.1)	$\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$	etanoato de etilo	éster	-COO-	acilo
a.2)	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	metilamina	amina	-NH ₂	amino
a.3)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$	butan-2-ol	alcohol	-OH	hidroxilo
a.4)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	ácido propanoico	ácido carboxílico	-COOH	carboxilo

Solución:

La energía reticular es básicamente una energía electrostática, de expresión

$$U = K \frac{Z^+ Z^- e^2}{d}$$

K es la constante de Coulomb, Z^+ y Z^- son los números de oxidación de los iones positivo y negativo, « e » es la carga del electrón y d es la distancia entre las cargas. Esta distancia está relacionada con la estructura cristalina y los radios iónicos r^+ y r^- . Al no conocer la estructura cristalina tendremos que suponer que:

$$d \approx r^+ + r^-$$

Suponiendo que el cloruro de sodio y el fluoruro de sodio tengan el mismo tipo de red, al ser en ambos casos las mismas cargas positiva (+1) y negativa (-1), el factor determinante es el radio iónico.

Puesto que el radio iónico del ion fluoruro es menor que lo del cloruro (tiene menos niveles energéticos) y el ion sodio es lo mismo se deduce que

$$d(\text{NaF}) < d(\text{NaCl}) \Rightarrow U(\text{NaF}) > U(\text{NaCl})$$

2. a) Deduce la hibridación del átomo central en la molécula de BeF_2 .
- b) La reacción $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + 2 \text{D}$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos.
- b.1) Escribe la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción.
- b.2) Indica el orden total de la reacción.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

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 π) 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° , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de 120° y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de $109,5^\circ$.

Molécula de fluoruro de boro: BF_3 .

El átomo central es el de boro, que tiene tres electrones en la capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de boro ($Z = 5$) en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^1$, pero para poder formar tres enlaces tiene que separar («desaparear») los dos electrones $2s$, elevando uno de ellos al orbital $2p$. El coste de energía de excitación se compensa con la energía de los enlaces que se van a formar.

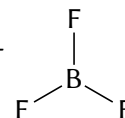
La configuración electrónica del átomo de boro excitado es $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$.

Los tres electrones desapareados forman tres enlaces, cada uno de ellos con un electrón desapareado de un átomo de flúor, como se ve en el diagrama electrón punto de Lewis:



(La molécula de BF_3 es una excepción a la regla del octeto, que establece que los átomos tienden a formar enlaces de manera que cada átomo tenga ocho electrones en su capa de valencia. En el átomo de boro solo hay seis, (tres pares de) electrones).

Según la TRPECV, la geometría electrónica de 3 pares de electrones es triangular plana. La molécula es triangular plana, con un ángulo $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ de 120° .



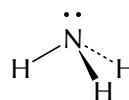
Molécula de amoníaco: NH_3 .

El átomo central es el de nitrógeno, que tiene 5 electrones en su capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de nitrógeno ($Z = 7$) en el estado fundamental es: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Tres de estos electrones forman enlaces covalentes con los tres átomos de hidrógeno, mientras que los otros dos permanecen como un par solitario no enlazante, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:



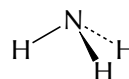
Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica.

La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). El átomo de nitrógeno está en el centro del tetraedro y los tres átomos de hidrógeno se disponen en tres vértices, pero en el cuarto vértice hay un par no enlazante que no «se ve».



La forma de la molécula del NH_3 es piramidal achatada.

Como el par no enlazante está más cerca del átomo de nitrógeno que los pares enlazantes, la repulsión entre el par no enlazante y los pares enlazantes es mayor que entre los pares enlazantes entre sí, y hará que los átomos de hidrógeno se acerquen un poco. El ángulo de enlace $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ será algo menor que $109,5^\circ$.



En la molécula de trifluoruro de boro, no existe ese par no enlazante y, por tanto, la molécula es triangular plana.

Solución:

b.1) La expresión de la ecuación de velocidad es: $v = k_0 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

b.2) Dos. El orden total de la reacción es la suma de los órdenes con respecto a cada reactivo.

3. El KMnO_4 reacciona con hipoclorito de potasio, KClO , en medio ácido sulfúrico, formando KClO_3 , MnSO_4 , K_2SO_4 y agua.

a) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.

b) ¿Qué volumen de una disolución que contiene 15,8 g de permanganato de potasio por litro reacciona completamente con 2,0 litros de otra disolución que contiene 9,24 g de hipoclorito de potasio por litro?

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $4 (\text{MnO}_4)^- + 5 (\text{ClO})^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + 5 (\text{ClO}_3)^- + 6 \text{H}_2\text{O}$;

$4 \text{KMnO}_4 + 5 \text{KClO} + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{KClO}_3 + 4 \text{MnSO}_4 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$; b) $V = 1,63 \text{ dm}^3$.

Datos

Concentración de la disolución de hipoclorito de potasio

Volumen de la disolución de hipoclorito de potasio

Concentración de la disolución de permanganato de potasio

Masa molar del hipoclorito de potasio

Masa molar del permanganato de potasio

Cifras significativas: 3

$[\text{KClO}] = 9,24 \text{ g/dm}^3$

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

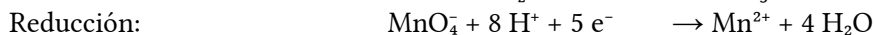
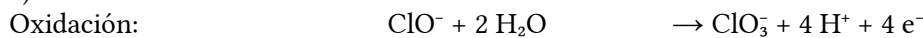
$[\text{KMnO}_4] = 15,8 \text{ g/dm}^3$

$M(\text{KClO}) = 90,5 \text{ g/mol}$

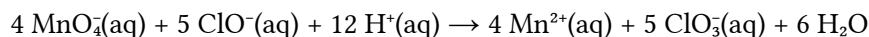
$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g/mol}$

Datos**Cifras significativas: 3****Incógnitas**Volumen de disolución de KMnO_4 que reacciona V_2 **Solución:**

a) Se escriben las semirreacciones iónicas:



Se obtiene la ecuación iónica ajustada multiplicando la primera semirreacción por 5, la segunda por 4 y sumando:

Para obtener la ecuación global, se suma a cada lado 9 K^+ y 6 SO_4^{2-} , y se combinan los iones para formar los compuestos:b) Se calcula la cantidad de hipoclorito de potasio que hay en 2,0 dm^3 de disolución:

$$n = 2,00 \text{ dm}^3 \text{ D KClO} \frac{9,24 \text{ g KClO}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D KClO}} \frac{1 \text{ mol KClO}}{90,6 \text{ g KClO}} = 0,204 \text{ mol KClO}$$

Se calcula la cantidad de permanganato de potasio necesaria para reaccionar con esa cantidad de hipoclorito de potasio, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

$$n' = 0,204 \text{ mol KClO} \frac{4 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol KClO}} = 0,163 \text{ mol KMnO}_4$$

Se calcula el volumen de disolución de permanganato de potasio de concentración 15,8 g/dm^3 que contiene esa cantidad:

$$V_2 = 0,163 \text{ mol KMnO}_4 \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ D KMnO}_4}{15,8 \text{ g KMnO}_4} = 1,63 \text{ dm}^3 \text{ D KMnO}_4$$

4. Una disolución de concentración 0,064 mol/dm^3 de un ácido monoprótico (HA) tiene un pH de 3,86. Calcula:

a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución y el grado de ionización del ácido.

b) El valor de la constante K_a del ácido y de la constante K_b de su base conjugada.

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $[\text{HA}] = 0,0639 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[\text{OH}^-] = 7,24 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$;
 $\alpha = 0,216 \%$; b) $K_a = 2,98 \cdot 10^{-7}$; $K_b = 3,35 \cdot 10^{-8}$.

Datos

Concentración de ácido monoprótico

Cifras significativas: 3

$$[\text{HA}]_0 = 0,064 \text{ mol/dm}^3$$

pH de la disolución

$$\text{pH} = 3,86$$

Incógnitas

Concentración de todas las especies presentes en la disolución

$$[\text{HA}], [\text{H}^+], [\text{A}^-], [\text{OH}^-]$$

Grado de disociación

$$\alpha$$

Constante de acidez del ácido

$$K_a$$

Constante de basicidad de la base conjugada

$$K_b$$

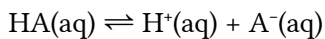
Otros símbolos

Concentración de la sustancia X

$$[\text{X}]$$

Ecuaciones

Constante de acidez de un ácido monoprótico:



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

pH

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

Producto iónico del agua

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e$$

Grado de disociación

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

Relación entre las constantes de acidez y de basicidad de la base conjugada $K_a \cdot K_b = K_w$

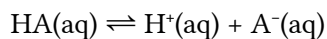
Solución:

a) Como $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$,

$$3,86 = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_e = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

De la estequiometría de la reacción de disociación



se deduce que la concentración de ácido disociado $[\text{HA}]_d$ es la misma que la de los iones hidrógeno producidos $[\text{H}^+]_e$ y a de los aniones $[\text{A}^-]_e$

$$[\text{HA}]_d = [\text{H}^+]_e = [\text{A}^-]_e = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		HA	\rightleftharpoons	H ⁺	A ⁻	
[X] ₀	Concentración inicial	0,064		≈ 0	0	mol/dm ³
[X] _d	Concentración disociada o formada	1,38 · 10 ⁻⁴	→	1,38 · 10 ⁻⁴	1,38 · 10 ⁻⁴	mol/dm ³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	0,064 – 1,38 · 10 ⁻⁴ = 0,0639		1,38 · 10 ⁻⁴	1,38 · 10 ⁻⁴	mol/dm ³

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

$$K_w = [\text{H}^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e \Rightarrow [\text{OH}^-]_e = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-4}} = 7,24 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

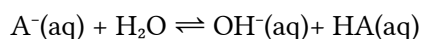
El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0,064 \text{ mol/dm}^3} = 0,00216 = 0,216 \%$$

b) La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}}{0,0639} = 2,98 \cdot 10^{-7}$$

La base A^- , conjugada del ácido, puede reaccionar con el agua hasta conseguir el equilibrio:



La constante de este equilibrio K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]_e \cdot [\text{AH}]_e}{[\text{A}^-]_e}$$

Multiplicando esta expresión por la de la constante de acidez, obtenemos la relación entre ambas.

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} \cdot \frac{[OH^-]_e \cdot [AH]_e}{[A^-]_e} = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{2,98 \cdot 10^{-7}} = 3,35 \cdot 10^{-8}$$

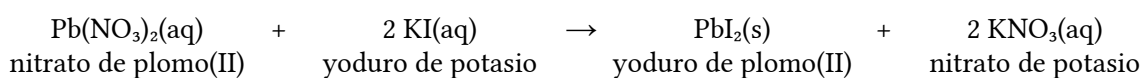
5. En el laboratorio se mezclan 30 cm³ de una disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de Pb(NO₃)₂ y 40 cm³ de una disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de KI, obteniéndose 0,86 gramos de un precipitado de PbI₂.
- Escribe la reacción que tiene lugar y calcula el porcentaje de rendimiento de la misma.
 - Indica el material y el procedimiento que emplearías para separar el precipitado formado.

(A.B.A.U. ord. 19)

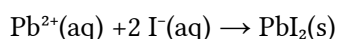
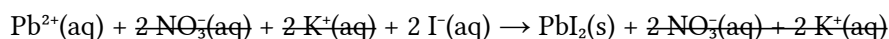
Rta.: rendimiento del 93 %.

Solución:

a) Se escribe la ecuación de la reacción química ajustada:



Se ionizan los compuestos solubles y se escribe la reacción iónica de precipitación del yoduro de plomo(II):



Cálculo del rendimiento (suponiendo 2 cifras significativas).

Se calcula la masa de yoduro de plomo(II) que debería obtenerse a partir de los datos de las disoluciones de yoduro de potasio y nitrato de plomo(II).

Para la determinación del reactivo limitante, se calculan las cantidades iniciales de los reactivos.

Se calcula la cantidad de uno de ellos necesaria para reaccionar completamente con el otro, mirando la ecuación ajustada de la reacción.

Se identifica al reactivo limitante, comprobando si la cantidad necesaria es mayor o menor que la que hay.

Se calculan las cantidades iniciales de los reactivos:

$$n_0(\text{KI}) = 40 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,10 \text{ mol KI}}{1 \text{ dm}^3} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KI}$$

$$n_0(\text{Pb(NO}_3)_2) = 30 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,10 \text{ mol Pb(NO}_3)_2}{1 \text{ dm}^3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Pb(NO}_3)_2$$

Se calcula la cantidad de nitrato de plomo(II) necesaria para reaccionar con el yoduro de potasio, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

$$n(\text{Pb(NO}_3)_2) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KI} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb(NO}_3)_2}{2 \text{ mol KI}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Pb(NO}_3)_2$$

Como la cantidad necesaria, 2,0 · 10⁻³ mol, es menor que la inicial, 3,0 · 10⁻³ mol, el reactivo limitante no es el nitrato de plomo(II) sino el yoduro de potasio.

Se calcula la cantidad de yoduro de plomo(II) que se espera obtener, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

$$n = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol KI} \cdot \frac{1 \text{ mol PbI}_2}{2 \text{ mol KI}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol PbI}_2$$

La masa que se puede obtener es:

$$m = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol PbI}_2 \cdot \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = 0,92 \text{ g PbI}_2$$

Se calcula el rendimiento de la reacción dividiendo la masa obtenida, 0,86 g, entre la calculada, y se expresa el resultado en tanto por ciento.

$$Rto. = \frac{0,86 \text{ g obtenidos}}{0,92 \text{ g máximo}} = 0,93 = 93 \%$$

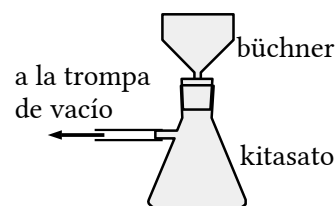
Procedimiento

Para separar el precipitado, se coloca un papel de filtro circular en un embudo büchner, ajustándolo para no dejar orificios libres, y se humedece con agua para que quede adherido.

Se ajusta el embudo büchner sobre un matraz kitasato y se conecta la rama lateral del kitasato a una trompa de vacío.

Se abre la llave y se vierte el contenido del vaso (precipitado y líquido) en el embudo. Se echa más agua sobre el precipitado que aún queda en el vaso para llevarlo al embudo.

Cuando ya no gotee más agua en el interior del kitasato, se desencaja el embudo y se cierra la llave. Se quita el papel de filtro y se deja a secar un día o dos.



OPCIÓN B

1. a) Establece la geometría de las moléculas BF_3 y NH_3 mediante la teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPEV).
- b) Completa la siguiente reacción: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
Identifica el tipo de reacción y nombra los compuestos orgánicos que participan en ella.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

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 π) 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° , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de 120° y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de $109,5^\circ$.

Molécula de fluoruro de boro: BF_3 .

El átomo central es el de boro, que tiene tres electrones en la capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de boro ($Z = 5$) en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^1$, pero para poder formar tres enlaces tiene que separar («desaparear») los dos electrones $2s$, elevando uno de ellos al orbital $2p$. El coste de energía de excitación se compensa con la energía de los enlaces que se van a formar.

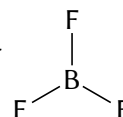
La configuración electrónica del átomo de boro excitado es $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$.

Los tres electrones desapareados forman tres enlaces, cada uno de ellos con un electrón desapareado de un átomo de flúor, como se ve en el diagrama electrón punto de Lewis:



(La molécula de BF_3 es una excepción a la regla del octeto, que establece que los átomos tienden a formar enlaces de manera que cada átomo tenga ocho electrones en su capa de valencia. En el átomo de boro solo hay seis, (tres pares de) electrones).

Según la TRPECV, la geometría electrónica de 3 pares de electrones es triangular plana. La molécula es triangular plana, con un ángulo F-B-F de 120° .

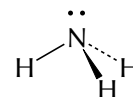


Molécula de amoníaco: NH_3 .

El átomo central es el de nitrógeno, que tiene 5 electrones en su capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de nitrógeno ($Z = 7$) en el estado fundamental es: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Tres de estos electrones forman enlaces covalentes con los tres átomos de hidrógeno, mientras que los otros dos permanecen como un par solitario no enlazante, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:



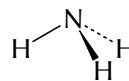
Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica.



La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). El átomo de nitrógeno está en el centro del tetraedro y los tres átomos de hidrógeno se disponen en tres vértices, pero en el cuarto vértice hay un par no enlazante que no «se ve».

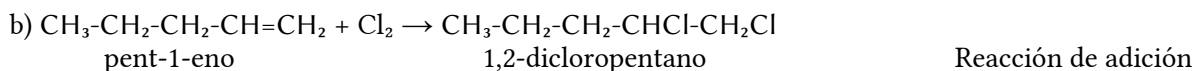
La forma de la molécula del NH_3 es piramidal achatada.

Como el par no enlazante está más cerca del átomo de nitrógeno que los pares enlazantes, la repulsión entre el par no enlazante y los pares enlazantes es mayor que entre los pares enlazantes entre sí, y hará que los átomos de hidrógeno se acerquen un poco. El ángulo de enlace H-N-H será algo menor que $109,5^\circ$.



En la molécula de trifluoruro de boro, no existe ese par no enlazante y, por tanto, la molécula es triangular plana.

Solución:



2. a) Razona por qué a 1 atm de presión y a 25 °C de temperatura, el H₂O es un líquido y el H₂S es un gas.
b) Dados los compuestos BaCl₂ y NO₂, nómbralos y razona el tipo de enlace que presenta cada uno.
(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

BaCl₂ es cloruro de bario, iónico.

NO₂ es dióxido de nitrógeno, covalente.

El enlace iónico explica la unión entre átomos de diferente electronegatividad. El cloro es un elemento muy electronegativo, tanto que la captura de un electrón es un proceso exotérmico, favorecido por el hecho de que el ion cloruro consigue la configuración electrónica de un gas noble. El bario es muy poco electronegativo, y la pérdida de dos electrones para tener una configuración estable es un proceso que requiere una cantidad de energía que no es excesiva. La energía de red, junto con la afinidad electrónica, compensa los aportes energéticos necesarios para su formación.

El enlace covalente se emplea para explicar la unión entre átomos de electronegatividad parecida. El nitrógeno y el oxígeno son electronegativos. El enlace se produce por el hecho de compartir electrones desapareados para intentar que cada átomo quede rodeado por ocho electrones (regla del octeto). El NO_2 es una excepción a la regla del octeto, que establece que los átomos tienden a formar enlaces de manera que cada átomo tenga ocho electrones en su capa de valencia. En el NO_2 el número de electrones implicados es impar (6×2 del oxígeno + 5 del nitrógeno). La explicación de su existencia covalente requiere de la suposición de resonancia entre dos formas: $\ddot{\text{O}}=\overset{+}{\text{N}}:\overset{-}{\ddot{\text{O}}} \leftrightarrow \overset{-}{\ddot{\text{O}}}:\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$

3. El cloro gas se puede obtener según la reacción: $4 \text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Cl}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$. Se introducen 0,90 moles de HCl y 1,2 moles de O_2 en un recipiente cerrado de 10 dm^3 en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a 390°C y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de Cl_2 .
- a) Calcula el valor de la constante K_c .
- b) Calcula la presión parcial de cada componente en el equilibrio y a partir de ellas calcula el valor de K_p .
- Datos: $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$. (A.B.A.U. ord. 19)
- Rta.:** a) $K_c = 2,56\cdot 10^{-3}$; b) $p(\text{HCl}) = 0,544$; $p(\text{O}_2) = 5,44 \text{ atm}$; $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 2,18 \text{ atm}$; $K_p = 47,0$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de HCl

Cantidad inicial de O_2

Cantidad en el equilibrio de Cl_2

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c

Presiones parciales de cada componente

Cifras significativas: 3

$$V = 10,0 \text{ dm}^3$$

$$T = 390\text{ }^{\circ}\text{C} = 663\text{ K}$$

$$n_0(\text{HCl}) = 0,900 \text{ mol HCl}$$

$$n_0(\text{O}_2) = 1,20 \text{ mol O}_2$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = 0,400 \text{ mol Cl}_2$$

K_c

$$p(\text{HCl}), p(\text{O}_2), p(\text{Cl}_2), p(\text{H}_2\text{O})$$

Incógnitas

Constante del equilibrio K_p

K_p

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

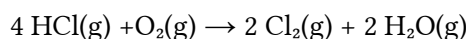
$$[X] = n(X) / V$$

Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

a) De la estequiometría de la reacción:



Reaccionaron 0,800 mol de HCl y 0,200 mol de O_2 y se formó la misma cantidad de H_2O que de Cl_2 .

Representamos en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		4 HCl	O_2	\rightleftharpoons	2 Cl_2	2 H_2O	
Cantidad inicial	n_0	0,900	1,20		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,800	0,200		0,400	0,400	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	$0,900 - 0,800 = 0,100$	$1,20 - 0,200 = 1,00$		0,400	0,400	mol

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol}; n_e(\text{O}_2) = 1,00 \text{ mol}; n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,400 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

$$[\text{HCl}] = \frac{n_e(\text{HCl})}{V} = \frac{0,100 \text{ mol HCl}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_e(\text{O}_2)}{V} = \frac{1,00 \text{ mol O}_2}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_e(\text{Cl}_2)}{V} = \frac{0,400 \text{ mol}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,040 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e^2 [\text{H}_2\text{O}]_e^2}{[\text{HCl}]_e^4 [\text{O}_2]_e} = \frac{0,040^2 \cdot 0,040^2}{0,010^4 \cdot 0,100} = 2,56 \cdot 10^3 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

b) La presión parcial de cada uno de los gases, supuesto comportamiento ideal, es la que ejercería si se encontrase solo en el recipiente.

$$p(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,544 \text{ atm}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,44 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,400 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 2,18 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{Cl}_2) = 2,18 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Cl}_2) \cdot p_e^2(\text{H}_2\text{O})}{p_e^4(\text{HCl}) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{2,18^2 \cdot 2,18^2}{0,544^4 \cdot 5,44} = 47,0 \text{ (presiones en atm)}$$

4. A 25 °C el producto de solubilidad del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ es $6,5 \cdot 10^{-10}$. Calcula:
- La solubilidad de la sal y las concentraciones molares de los iones yodato y bario.
 - La solubilidad de la citada sal, en g/dm^3 , en una disolución de concentración $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de KIO_3 a 25 °C considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.

(A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $s = [\text{Ba}^{2+}] = 5,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[\text{IO}_3^-] = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; b) $s' = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$.

Datos

Producto de solubilidad del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

Concentración de la disolución del KIO_3

Masa molar del yodato de bario

Cifras significativas: 2

$$K_s = 6,5 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{KIO}_3] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$$

$$M(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 487 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Solubilidad (mol/dm^3) del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ en agua

s_a

Concentraciones (mol/dm^3) de los iones

$[\text{IO}_3^-]$, $[\text{Ba}^{2+}]$

Solubilidad (g/dm^3) del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ en KIO_3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$

s'

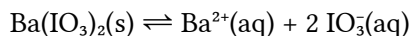
Ecuaciones

Producto de solubilidad del equilibrio: $\text{B}_b\text{A}_a(\text{s}) \rightleftharpoons b \text{B}^{\beta+}(\text{aq}) + a \text{A}^{\alpha-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{A}^{\alpha-}]^a \cdot [\text{B}^{\beta+}]^b$$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad del yodato de bario es:



Se llama s a la solubilidad, que es la concentración de sólido que se disuelve y, de acuerdo con la estequiometría, se deduce la concentración de los iones formados.

		$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	\rightleftharpoons	Ba^{2+}	2IO_3^-	
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			s	$2s$	mol/dm^3

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_e \cdot [\text{IO}_3^-]_e^2 = s (2s)^2 = 4s^3 = 6,5 \cdot 10^{-10}$$

Se calcula la solubilidad del yodato de bario en agua:

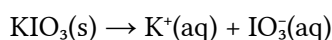
$$s_a = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ba}(\text{IO}_3)_2/\text{dm}^3 \text{ D}$$

Las concentraciones de los iones valen:

$$[\text{Ba}^{2+}]_e = s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3;$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2s = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

b) El yodato de potasio está totalmente disociado.



La concentración de ion yodato es:

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{KIO}_3] = 0,10 \text{ mol IO}_3^-/\text{dm}^3 \text{ D}$$

Se llama s_2 a la solubilidad, que es la concentración de sólido que se disuelve y, de acuerdo con la estequiometría, se deduce la concentración de los iones formados.

		$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	\rightleftharpoons	Ba^{2+}	2IO_3^-	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$			0	0,10	mol/dm^3
Concentración que reacciona o se forma	$[\text{X}]_r$	s_b	\rightarrow	s_b	$2 s_b$	mol/dm^3
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			s_b	$0,10 + 2 s_b$	mol/dm^3

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_e \cdot [\text{IO}_3^-]_e^2 = s_b \cdot (0,10 + 2 s_b)^2 = 6,5 \cdot 10^{-10}$$

En primera aproximación, se puede considerar despreciable s_b frente a 0,1, ($s_b \ll 0,1$). Entonces:

$$s_b \cdot 0,10^2 \approx 6,5 \cdot 10^{-10}$$

$$s_b = \frac{6,5 \cdot 10^{-10}}{0,10^2} = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Este valor es despreciable frente a 0,10.

Se calcula la solubilidad en gramos por decímetro cúbico:

$$s' = \frac{6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{487 \text{ g Ba}(\text{IO}_3)_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{IO}_3)_2} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/dm}^3$$

Análisis: La solubilidad del yodato de bario en la disolución de yodato de potasio es menor que la solubilidad en agua, debido al efecto del ion común yodato.

5. a) Haz un esquema indicando el material y los reactivos que se necesitan para construir en el laboratorio la pila que tiene la siguiente notación $\text{Fe(s)} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Cu(s)}$.

b) Escribe las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo e indica sus polaridades.

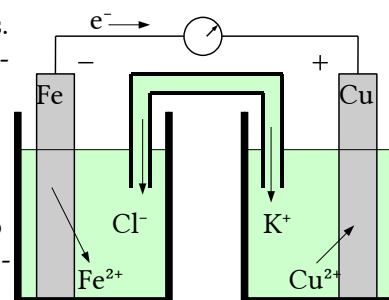
Escribe la reacción iónica global y calcula la fuerza electromotriz de la pila.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

(A.B.A.U. ord. 19)

Solución:

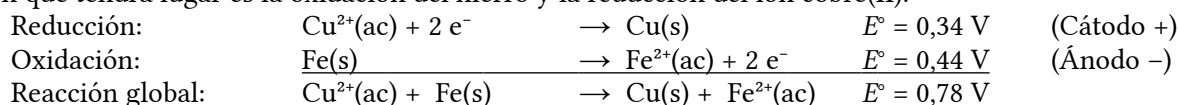
a) Material: Dos vasos de precipitados de 100 cm^3 , un tubo de vidrio en forma de U, un voltímetro de corriente continua, cables y pinzas metálicas. Reactivos: láminas de cobre y hierro pulidas, disoluciones de nitrato de cobre(II), de concentración 1 mol/dm^3 , y nitrato de hierro(II), de concentración 1 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 hierro(II) y un electrodo de hierro 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 Fe) hacia el polo positivo (cátodo Cu) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

b) En una pila galvánica formada por un electrodo de cobre y otro de hierro en condiciones estándar, la reacción que tendrá lugar es la oxidación del hierro 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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0,78) < 0$$

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](#) 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 al Copilot de Microsoft Edge y se tuvieron en cuenta algunas de sus respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 16/03/24