

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade

Código: 24

SETEMBRO 2017

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

- 1.1. La velocidad de una reacción se expresa como: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. Razone cómo se modifica la velocidad si se duplica solamente la concentración de B.
 - 1.2. Indique razonadamente para el par de átomos: Mg y S, cuál es el elemento de mayor radio y cuál posee mayor afinidad electrónica.
 - 1.3. Justifique el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN.
- 2.1. Escriba la estructura de Lewis y justifique la geometría de la molécula de BeH₂ mediante la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.
 - 2.2. El 2-metil-1-buteno reacciona con el ácido bromhídrico (HBr) para dar dos halogenuros de alquilo. Escriba la reacción que tiene lugar indicando qué tipo de reacción orgánica es y nombrando los compuestos que se producen.
- 3. La valoración en medio ácido de 50,0 mL de una disolución de $Na_2C_2O_4$ requiere 24,0 mL de permanganato de potasio 0,023 M. Sabiendo que la reacción que se produce es: $C_2O_4^{2^-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2^+} + CO_2(g) + H_2O$
 - 3.1. Ajuste la reacción iónica por el método del ion-electrón.
 - 3.2. Calcule los gramos de Na₂C₂O₄ que hay en un litro de la disolución.
- 4.1. Se hace pasar una corriente eléctrica de 0, 2 A a través de una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) durante 10 minutos. Calcule los gramos de cobre depositados.
 - 4.2. Para preparar 250 mL de una disolución saturada de bromato de plata (AgBrO₃) se emplean 1,75 g de la sal. Calcule el producto de solubilidad de la sal.
- $\underline{5}$. En el laboratorio se construye una pila que tiene la siguiente notación: $Cd(s) \mid Cd^{2+}(aq 1 M) \parallel Ag^{+}(aq 1 M) \mid Ag(s)$
 - 5.1. Indique las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, el proceso total y calcule la f.e.m.
 - 5.2. Detalle el material, reactivos necesarios y dibuje el montaje indicando cada una de las partes.

OPCIÓN B

- 1. Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifique:
 - 1.1. El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.
 - 1.2. El amoniaco es una molécula polar.
 - 1.3. El SO₂ es una molécula angular, pero el CO₂ es lineal.
- 2. 2.1. Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:
 - 3-metil-2,3-butanodiol 5-hepten-2-ona etilmetiléter etanamida
 - 2.2. Indique si el ácido 2-hidroxipropanoico presenta carbono asimétrico y represente los posibles isómeros ópticos.
- 3. Se introducen 0,2 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2$ Br(g) en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.
 - 3.1. Calcule K_c y K_p .
 - 3.2. Determine las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.
- 4. Al disolver 0,23 g de HCOOH en 50 mL de agua se obtiene una disolución de pH igual a 2,3. Calcule:
 - 4.1. La constante de acidez (K_a) del ácido.
 - 4.2. El grado de ionización del mismo.
- 5. Se mezclan 10 mL de una disolución de BaCl₂ 0,01 M con 40 mL de una disolución de sulfato de sodio 0,01 M obteniéndose cloruro de sodio y un precipitado de sulfato de bario.
 - 5.1. Escriba la reacción que tiene lugar e indique a cantidad de precipitado que se obtiene.
 - 5.2. Indique el material y el procedimiento que emplearía para separar el precipitado formado.

Datos: R = 0.082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹; constante de Faraday: F = 96500 C·mol⁻¹; $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0.80$ V; $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40$ V.

Soluciones

OPCIÓN A

- 1. a) La velocidad de una reacción se expresa como: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. Razona cómo se modifica la velocidad si se duplica solamente la concentración de B.
- b) Indica razonadamente para el par de átomos: Mg y S, cuál es el elemento de mayor radio y cuál posee mayor afinidad electrónica.
- c) Justifica el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN.

(A.B.A.U. extr. 17)

Solución:

Se cuadriplica.

Si la velocidad para una concentración inicial [B]₀ es: $v = k_0 \cdot [A] \cdot [B]_0^2$

La velocidad para una concentración doble $[B] = 2 \cdot [B]_0$ será:

$$v = k \cdot [A] \cdot (2 \cdot [B]_0)^2 = k \cdot [A] \cdot 4 \cdot [B]_0^2 = 4 k \cdot [A] \cdot [B]_0^2 = 4 \cdot v_0$$

Solución:

El magnesio tiene mayor radio que el azufre.

El radio atómico de un elemento se define cómo la mitad de la distancia internuclear en la molécula diatómica (si forma moléculas diatómicas) o de la distancia entre dos átomos en la estructura cristalina.

Las predicciones de la variación de radio atómico al largo de un período se basan en el efecto de la fuerza de atracción que ejerce la carga nuclear sobre los electrones externos haciendo que se aproximen al núcleo y den un tamaño menor.

Como regla sencilla, se dice que el radio atómico aumenta en un período de la tabla periódica hacia la izquierda.

El azufre tiene mayor afinidad electrónica.

La afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un mol de átomos en fase gaseosa y en estado fundamental captan un mol de electrones para dar iones mononegativos gaseosos. Es tanto mayor cuanto más próxima a la estructura electrónica de gas noble sea la estructura electrónica del átomo. Los dos átomos están en el mismo período.

El magnesio está tan lejos de los gases nobles que no tiene sentido pensar que habría podido captar los electrones necesarios para alcanzar la estructura de un gas noble.

Solución:

c) Básico

El cianuro de potasio es una sal que procede de una base fuerte (KOH) y un ácido débil (HCN). Se disocia totalmente en agua.

$$KCN(aq) \rightarrow K^{+}(aq) + CN^{-}(aq)$$

Pero el ion cianuro (base conjugada del ácido cianhídrico) es lo suficientemente fuerte como para romper las moléculas de agua.

$$CN^{-}(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^{-}(aq)$$

- a) Escribe la estructura de Lewis y justifica la geometría de la molécula de BeH₂ mediante la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.
 - b) El 2-metil-1-buteno reacciona con el ácido bromhídrico (HBr) para dar dos halogenuros de alquilo. Escribe la reacción que tiene lugar indicando qué tipo de reacción orgánica es y nombrando los compuestos que se producen.







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 la 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°.

La configuración electrónica del átomo de berilio (Z=4) en el estado fundamental es $1s^2$ $2s^2$, pero para poder enlazarse tiene que separar, («desaparear») los dos electrones, 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 berilio excitado es 1s² 2s¹ 2p².

Al tener dos electrones desapareados, puede formar dos enlaces. Para ello, los dos orbitales s y p_x se hibridan, dando lugar a dos orbitales híbridos sp que se disponen linealmente en sentidos opuestos.

Los dos electrones desapareados, que ocupan estos orbitales híbridos, forman dos enlaces, cada uno de ellos con el electrón de un átomo de hidrógeno, como se ve en el diagrama electrón punto de Lewis: H:Be:H Se forma la molécula de BeH₂ que es lineal, con un ángulo H-Be-H de 180°.

(La molécula de BeH₂ es una excepción a la regla del octete, 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 berilio solo hay cuatro, (dos pares de) electrones).

Solución:

b) Son reacciones de adición

$$\begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 - CH_3 + HBr \xrightarrow{} CH_3 - C - CH_2 - CH_3 \\ CH_3 & Br \end{array} \quad \text{(2-bromo-2-metilbutano)}.$$

$$\begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 - CH_3 + HBr \longrightarrow CH_2Br - CH - CH_2 - CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad \text{(1-bromo-2-metilbutano)}.$$

3. La valoración en medio ácido de 50,0 mL de una disolución de $Na_2C_2O_4$ requiere 24,0 mL de permanganato de potasio de concentración 0,023 mol/dm³. Sabiendo que la reacción que se produce es:

$$C_2O_4^{2-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + CO_2(g) + H_2O$$

- a) Ajusta la reacción iónica por el método del ion-electrón.
- b) Calcula los gramos de Na₂C₂O₄ que hay en un litro de la disolución.

(A.B.A.U. extr. 17)

Rta.: a)
$$5 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{ MnO}_4^{-} + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 10 \text{ CO}_2(g) + 2 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ H}_2\text{O}(l); b) [\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 3,70 \text{ g} / \text{dm}^3.$$

Datos Cifras significativas: 3

Concentración de permanganato de potasio [KMnO₄] = 0,0230 mol/dm³

Volumen de disolución de permanganato de potasio $V_1 = 24.0 \text{ cm}^3 = 0.0240 \text{ dm}^3$

Volumen de disolución oxalato de sodio $V_2 = 50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3$

Masa molar del oxalato de sodio $M(Na_2C_2O_4) = 134 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Masa de $Na_2C_2O_4$ que hay en un litro de la disolución. $m(Na_2C_2O_4)$

Solución:

a) Se escriben las semirreacciones iónicas:

Oxidación:

$$C_2O_4^{2-}$$
 $\longrightarrow 2 CO_2 + 2 e^-$

Reducción:

$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$$

$$\rightarrow$$
 Mn²⁺ + 4 H₂O

Se obtiene la ecuación iónica ajustada multiplicando la primera semirreacción por 5, la segunda por 2 y su-

$$5 C_2O_4^{2-}(aq) + 2 MnO_4^{-}(aq) + 16 H^{+}(aq) \rightarrow 10 CO_2(g) + 2 Mn^{2+}(aq) + 8 H_2O(l)$$

b) La cantidad de ion permanganato es la misma que la de permanganato de potasio:

$$KMnO_4(aq) \rightarrow MnO_4^-(aq) + K^+(aq)$$

$$n=0,024 \text{ 0dm}^3 \text{ D KMnO}_4 \frac{0,023 \text{ 0mol KMnO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ D KMnO}_4} \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 5,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-$$

Se calcula la cantidad de oxalato de sodio, que es la misma que la de ion oxalato, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

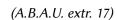
$$Na_2C_2O_4^2(aq) \rightarrow 2 Na^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

$$n=5,52\cdot10^{-4} \text{ mol MnO}_4^- \frac{5 \text{ mol C}_2 \text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \frac{1 \text{ mol Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4}{1 \text{ mol C}_2 \text{O}_4^{2-}} = 0,00138 \text{ mol Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$$

Esta cantidad está contenida en 50,0 cm³ de disolución. Por tanto, en un litro habrá:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.00138 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \frac{134 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{50.0 \text{ cm}^3 \text{ D Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 3.70 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

- a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 0,2 A a través de una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) durante 10 minutos. Calcula los gramos de cobre depositados.
 - b) Para preparar 250 cm³ de una disolución saturada de bromato de plata (AgBrO₃) se emplean 1,75 g de la sal. Calcula el producto de solubilidad de la sal.



Rta.: a) m = 0.040 g Cu; b) $K_s = 8.81 \cdot 10^{-4}$.

a)

Datos Cifras significativas: 2

Intensidad de corriente eléctrica I = 0.20 A

 $t = 10 \text{ min.} = 6.0 \cdot 10^2 \text{ s}$ Tiempo

Faraday (1 mol de electrones) $F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ C}$

Masa atómica del cobre M(Cu) = 64 g/mol

Incógnitas

Masa de cobre depositada m(Cu)

Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles) n

Solución:

Se calcula la carga eléctrica con la expresión de la intensidad:

$$Q = I \cdot t = 0.20 \text{ A} \cdot 6.0 \cdot 10^2 \text{ s} = 1.20 \cdot 10^2 \text{ C}$$

Se calcula la cantidad de electrones equivalente:

$$n(e)=1,2\cdot10^2 \text{ C} \frac{1 \text{ mol e}}{9,65\cdot10^4 \text{ C}}=1,2\cdot10^{-3} \text{ mol e}$$

La reacción en el cátodo es:

$$Cu^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow Cu$$

Se calcula la masa de cobre depositada, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

$$m(Cu)=1,2\cdot 10^{-3} \text{ mol e } \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}} \frac{64 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}}=0,040 \text{ g Cu}$$

b)

Datos Cifras significativas: 3

Volumen de disolución $V = 250 \text{ cm}^3$

Masa disuelta de bromato de plata $m(AgBrO_3) = 1,75 g$

Masa molar del bromato de plata $M(AgBrO_3) = 236 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Producto de solubilidad del bromato de plata K_s

Otros símbolos

Concentración (mol/dm³) de Zn (OH)₂

Ecuaciones

Concentración molar (mol/dm³) 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:

$$AgBrO_3(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + BrO_3^-(aq)$$

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.

		AgBrO ₃	=	Ag⁺	BrO ₃ -	
Concentración en el equilibrio	[X] _e			s	s	mol/dm³

Se calcula la solubilidad del bromato de plata:

$$s = [AgBrO_3] = \frac{1,75 \text{ g } AgBrO_3}{250 \text{ cm}^3 \text{ D}} \frac{1 \text{ mol } AgBrO_3}{235 \text{ g } AgBrO_3} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,029 \text{ 7mol } AgBrO_3 / \text{dm}^3 \text{ D}$$

Se calcula el producto de solubilidad:

$$K_s = [Ag^+]_e \cdot [BrO_3^-]_e = s \cdot s = s^2 = (0.0297)^2 = 8.81 \cdot 10^{-4}$$

5. En el laboratorio se construye una pila que tiene la siguiente notación:

 $Cd(s) \mid Cd^{2+}(aq \ 1 \ mol/dm^3) : Ag^{+}(aq \ 1 \ mol/dm^3) \mid Ag(s)$.

(Cátodo +)

- a) Indica las reacciones que tienen lugar en cada electrodo, el proceso total y calcula la fuerza electromotriz.
- b) Detalla el material, reactivos necesarios y dibuja el montaje indicando cada una de las partes.

 $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0.80 \text{ V}; E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}.$ (A.B.A.U. extr. 17)

Solución:

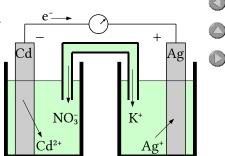
a) En una pila galvánica formada por un electrodo de plata y otro de cadmio en condiciones estándar, la reacción que tendrá lugar es la oxidación del cadmio y la reducción del ión plata.

Reducción: $2 \text{ Ag}^+(\text{ac}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Ag(s)}$ $E^\circ = 0.80 \text{ V}$

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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (1.20) < 0$$

b) Material: Dos vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidrio en forma de U, un voltímetro de corriente continua, cables y pinzas metálicas. Reactivos: láminas de plata y cadmio pulidas, disoluciones de nitrato de plata, de concentración 1 mol/dm³, y nitrato de cadmio, de concentración 1 mol/dm³. 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 plata y un electrodo de plata metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de cadmio y un electrodo de cadmio 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 Cd) hacia el polo positivo (cátodo Ag) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

OPCIÓN B

- 1. Teniendo en cuenta la estructura y el tipo de enlace, justifique:
 - a) El cloruro de sodio tiene punto de fusión mayor que el bromuro de sodio.
 - b) El amoniaco es una molécula polar.
 - c) El SO₂ es una molécula angular, pero el CO₂ es lineal.

(A.B.A.U. extr. 17)

Solución:

El punto de fusión es una propiedad que depende directamente de la fuerza del enlace iónico, que a su vez depende de la energía reticular del enlace. Esta 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 bromuro 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 cloruro es menor que lo del bromuro (tiene menos niveles energéticos) y el ion sodio es el mismo se deduce que:

$$d(NaCl) < d(NaBr) \Rightarrow U(NaCl) > U(NaBr)$$

Por tanto, el cloruro de sodio tendrá mayor punto de fusión.

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 la que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta a repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto $\log \pi$) 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° , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de 120° y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de $109,5^\circ$.

b) Molécula de amoníaco: NH₃.

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 Hono 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 NH₃ 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°.

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.

Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, existe un momento dipolar de enlace $H^{\delta +} \to N^{\delta -}$, que se representa mediante un vector. Los vectores de momento dipolar $H^{\delta +} \to N^{\delta -}$ dan una resultante hacia el átomo de hidrógeno. Además, el par no enlazante produce otro vector de momento dipolar en la misma dirección y sentido que la resultante de los tres vectores de momento dipolar $H^{\delta +} \to N^{\delta -}$, por lo que la molécula es polar.

c) La molécula SO₂ es angular.

El átomo central es el azufre, que tiene 6 electrones en su capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de azufre (Z=17) en el estado fundamental es: [Ne] $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Dos de estos electrones forman enlaces σ covalentes con los dos átomos de oxígeno, otro par de electrones se comparte con uno de los oxígenos formando un enlace π , mientras que los otros dos permanecen como un par solitario no enlazante, como se ve en el diagrama de electrones de Lewis. diagrama de puntos:

El átomo de azufre tiene tres pares de electrones, dos σ y uno no enlazante, que se repelen. (El cuarto par π non se tiene en cuenta). Según la TRPECV, la geometría electrónica de 3 pares de electrones es triangular con un ángulo de 120° . (En realidad la estructura del SO_2 es resonante entre dos formas en las que el doble enlace «oscila» entre los dos átomos de oxígeno.) Pero como uno de ellos no tiene un átomo enlazado, está más cerca del átomo de azufre y repele con más fuerza a los otros dos, haciendo que el ángulo O-S-O sea menor que 120° .

La molécula CO₂ es lineal.

El átomo central es el de carbono, que tiene 4 electrones en su capa de valencia.

La configuración electrónica del átomo de carbono (Z=6) en el estado fundamental es $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y^1$, que solo tiene dos electrones desapareados y solo podría formar dos enlaces. Para poder formar cuatro enlaces, tiene que separar («desaparear») los dos electrones $2s^2$, elevando uno de ellos al orbital 2p vacío, siendo su configuración excitada: $1s^2$ $2s^1$ $2p_x^1$ $2p_y^1$.

El coste de energía de excitación se compensa con la energía de los enlaces que se van a formar. Dos de estos electrones forman enlaces covalentes σ con los dos átomos de oxígeno, mientras que los otros dos forman enlaces π con esos mismos átomos, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis: 0:

Según la TRPECV, los enlaces π no se tienen en cuenta y la geometría electrónica de 2 pares de electrones es lineal. La molécula de CO₂ es lineal, O=C=O, con un el ángulo O-C-O es de 180°.

- 2. a) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos: a.1) 3-metil-2,3-butanodiol a.2) 5-hepten-2-ona a.3) etilmetiléter a.4) etanamida
 - b) Indique si el ácido 2-hidroxipropanoico presenta carbono asimétrico y represente los posibles isómeros ópticos.

(A.B.A.U. extr. 17)

Solución:

a.1) 3-Metil-2,3-butanodiol (2-metilbutano-2,3-diol):

a.2) 5-Hepten-2-ona (hept-5-en-2-ona):

 CH_3 -CH=CH- CH_2 - CH_2 -CO- CH_3

a.3) Etilmetiléter: a.4) Etanamida: CH₃-O-CH₂-CH₃ CH₃-CO-NH₂

ŌН

b) El ácido 2-hidroxipropanoico, CH₃-C-COOH, tiene un carbono asimétrico. El carbono 2 está unido a

cuatro grupos distintos: metilo $(-CH_3)$, hidrógeno (-H), hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH). Los isómeros ópticos son:

- 3. Se introducen 0,2 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2$ Br(g) en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.
 - a) Calcula K_c y K_p .

b) Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio. Datos: $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. (A.B.A.U. extr. 17)

Rta.: a) $K_c = 5{,}12$; $K_p = 367$; b) $p(Br_2) = 5{,}7$ atm; $p(Br) = 45{,}9$ atm.

Datos

Cifras significativas: 3

Gas: volumen

 $V = 0,500 \text{ dm}^3$

temperatura

 $T = 600 \, ^{\circ}\text{C} = 873 \, \text{K}$

Cantidad inicial de Br₂

 $n_0(Br_2) = 0.200 \text{ mol } Br_2$

Grado de disociación

 $\alpha = 0.800$

Constante de los gases ideales

 $R = 0.0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Constantes del equilibrio K_c y K_p

 K_c, K_p

Presión parcial ejercida por cada componente

 $p(Br_2), p(Br)$

Otros símbolos

Cantidad de Br₂ que se ha disociado

 $n_{\rm d}({\rm Br}_2)$

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

[X] = n(X) / V

Grado de disociación

 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n}$

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

 $K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{d}}{\left[A\right]_{e}^{d} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{d}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$

Solución:

La ecuación de disociación química del bromo es:

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$$

Se han disociado:

$$n_{\rm d}({\rm Br_2}) = \alpha \cdot n_0({\rm Br_2}) = 0.800 \cdot 0.200 \; [{\rm mol \; Br_2}] = 0.160 \; {\rm mol \; Br_2} \; {\rm disociados}$$

Por la estequiometría de la reacción, las cantidades de bromo atómico formado y en equilibrio son:

		Br ₂	\rightleftharpoons	2 Br	
Cantidad inicial	n_0	0,200		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_{r}	0,160	\rightarrow	0,320	mol
Cantidad en el equilibrio	n_{e}	0,200 - 0,160 = 0,040		0,320	mol
Concentración en el equilibrio	[X] _e	0,040 / 0,500 = 0,080		0,640	mol/dm³

La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_a]_c} = \frac{(0.640)^2}{0.080} = 5.12$$
 (concentraciones en mol/dm³)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_{p} = \frac{p_{e}^{2}(Br)}{p_{e}(Br_{2})} = \frac{([Br]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}}{[Br_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[Br]_{e}^{2}}{[Br_{2}]_{e}} = K_{c} = \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,082 \ 0873 = 367 \ (presiones en atm)$$

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

$$p(Br) = \frac{n(Br) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0.640 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0.500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 45,9 \text{ atm}$$

$$p(Br_2) = \frac{n(Br_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,080 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5,7 \text{ atm}$$

- 4. Al disolver 0,23 g de HCOOH en 50 cm³ de agua se obtiene una disolución de pH igual a 2,3. Calcula:
 - a) La constante de acidez (Ka) del ácido.
 - b) El grado de ionización del mismo.

Rta.: a) $K_a = 2.6 \cdot 10^{-4}$; b) $\alpha = 5.0 \%$.

(A.B.A.U. extr. 17)

Datos	Cifras significativas: 3			
Masa de ácido metanoico	m(HCOOH) = 0.230 g			
Volumen de disolución	$V = 50 \text{ cm}^3 = 0,0500 \text{ dm}^3$			
pH de la disolución	pH = 2,30			
Masa molar del ácido metanoico	M(HCOOH) = 46.0 g/mol			

Incógnitas

Constante de acidez del ácido metanoico $K_{\rm a}$ Grado de disociación lpha

Otros símbolos

Concentración de la substancia X [X]

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido metanoico: $K_{a} = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}^{+}]_{e}}{[\text{HCOOH}]_{e}}$ pH $pH = -\log[H^{+}]$ Grado de disociación $\alpha = \frac{n_{d}}{n_{o}} = \frac{[\text{s}]_{d}}{[\text{s}]_{o}}$

Solución:

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

$$2,30 = -\log[H^+]$$

$$[H^+]_e = 10^{-2,30} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración inicial (antes de disociarse) de ácido metanoico es:

$$[HCOOH]_0 = \frac{n(HCOOH)}{V} = \frac{0,230 \text{ g HCOOH}}{0,050 \text{ odm}^3 \text{ D}} = \frac{1 \text{ mol HCOOH}}{46,0 \text{ g HCOOH}} = 0,100 \text{ mol HCOOH/dm}^3 \text{ D}$$

De la estequiometría de la reacción de disociación

$$HCOOH(aq) \rightleftharpoons H^{+}(aq) + HCOO^{-}(aq)$$

se deduce que la concentración de ácido metanoico disociado $[HCOOH]_d$ es la misma que la de los iones hidrógeno producidos $[H^+]_e$ y la de los iones metanoato $[HCOO^-]_e$

$$[HCOOH]_d = [H^+]_e = [HCOO^-]_e = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		НСООН	1	H ⁺	HCOO-	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,100		≈ 0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	$5,00\cdot10^{-3}$	\rightarrow	$5,00\cdot10^{-3}$	$5,00\cdot10^{-3}$	mol/dm³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	$0,100 - 5,00 \cdot 10^{-3} = 0,095$		$5,00\cdot 10^{-3}$	5,00.10-3	mol/dm³

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_{a} = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}^{+}]_{e}}{[\text{HCOOH}]_{e}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}}{0,095} = 2,6 \cdot 10^{-4}$$

b) El grado de disociación es

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,050 = 5,0 \%$$

- 5. Se mezclan 10 cm³ de una disolución de BaCl₂ de concentración 0,01 mol/dm³ con 40 cm³ de una disolución de sulfato de sodio de concentración 0,01 mol/dm³ obteniéndose cloruro de sodio y un precipitado de sulfato de bario.
 - a) Escribe la reacción que tiene lugar e indica la cantidad de precipitado que se obtiene.
 - b) Indica el material y el procedimiento que emplearías para separar el precipitado formado.

(A.B.A.U. extr. 17)

Solución:

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

$$Na_2SO_4(aq)$$
 + $BaCl_2(aq)$ \rightarrow $BaSO_4(s)$ + $2\ NaCl(aq)$ sulfato de sodio cloruro de bario sulfato de bario cloruro de sodio

Se ionizan los compuestos solubles y se escribe la reacción iónica de precipitación del sulfato de bario:

$$\frac{2 \text{ Na}^{+}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \text{SO}_{4}^{2-}(aq) + \text{Ba}^{2+}(aq) + \frac{2 \text{ Cl}^{-}(aq)}{2 \text{ Cl}^{-}(aq)} \rightarrow \text{BaSO}_{4}(s) + \frac{2 \text{ Na}^{+}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \frac{2 \text{ Cl}^{-}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \frac{2 \text{ Cl}^{-}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \frac{2 \text{ Cl}^{-}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \frac{2 \text{ Na}^{+}(aq)}{2 \text{ Na}^{+}(aq)} + \frac{2 \text{ Cl}^{-}(aq)}{2 \text{ Na}^$$

$$SO_4^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

Cálculo de la cantidad de precipitado (suponiendo 2 cifras significativas).

Se calcula la masa de sulfato de bario que debería obtenerse a partir de los datos de las disoluciones de cloruro de bario y sulfato de sodio.

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:

$$n_0(\text{BaCl}_2) = 10 \text{ cm}^3 \text{ D} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0,010 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol BaCl}_2$$

$$n_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 40 \text{ cm}^3 \text{ D} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0.010 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

Se calcula la cantidad de sulfato de sodio necesaria para reaccionar con el cloruro de bario, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol BaCl}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol BaCl}_2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

Como la cantidad necesaria, $1,0\cdot10^{-4}$ mol, es menor que la inicial, $4,0\cdot10^{-4}$ mol, el reactivo limitante no es el sulfato de sodio sino el cloruro de bario.

Se calcula la masa de sulfato de bario que se espera obtener, mirando la ecuación ajustada de la reacción:

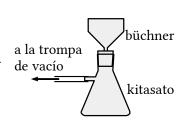
$$m=1,0\cdot10^{-4} \text{ mol BaCl}_2 \ \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{1 \text{ mol BaCl}_2} \ \frac{233 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ mol BaSO}_4} = 0,023 \text{ g BaSO}_4$$

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.

Material

Vasos de precipitados (2), varilla de vidrio, embudo büchner, matraz kitasato, papel de filtro.

Cuestiones y problemas de las <u>Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad</u> (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 <u>traducindote</u>, de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las <u>recomendaciones</u> 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