

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade

Código: 24

CONVOCATORIA EXTRAORDINARIA 2020

QUÍMICA

El examen consta de 8 preguntas de 2 puntos, de las que podrá responder un <u>MÁXIMO DE 5</u>, combinadas como quiera. Cada pregunta vale 2 puntos (1 punto por apartado). Se responde más preguntas de las permitidas, <u>solo se corregirán las 5 primeras respondidas.</u>

PREGUNTA 1.

- 1.1. Razonando la respuesta, ordene los elementos C, F y Li según los valores crecientes de su afinidad electrónica.
- <u>1.2.</u> Justifique si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: En el equilibrio: $HSO_4^-(ac) + H_2O(I) \rightleftharpoons HSO_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$ la especie HSO_4^- actúa como una base y la molécula de agua como un ácido de Brönsted-Lowry.

PREGUNTA 2.

- 2.1. Razone la geometría que presentan las moléculas de H₂O y CO₂ según la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (TRPECV) e indique el valor previsible del ángulo de enlace.
- 2.2. ¿Por qué la molécula de agua tiene el punto de ebullición más alto y es la más polar de las dos?

PREGUNTA 3.

- 3.1. La reacción: $2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$ es de primer orden respeto al oxígeno y de segundo orden respeto al monóxido de carbono. Escriba la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción y las unidades de la constante de velocidad.
- 3.2. Nombre los siguientes compuestos, razone cuales presentan algún tipo de isomería y nómbrela: CH₂=CH-CH₃ CH₃-CH₂-CHOH-CH₃ CH₃-CH=CH-COOH CH₃-CHCl-CH₃

PREGUNTA 4.

Se introduce fosgeno (COCl₂) en un recipiente vacío de 2 L de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición según el equilibrio: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_P es 0,189; calcule:

- 4.1. La concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.
- 4.2. La presión parcial de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

PREGUNTA 5.

Dada la reacción redox: $SO_2(g) + KMnO_4(ac) + H_2O(l) \rightarrow K_2SO_4(ac) + MnSO_4(ac) + H_2SO_4(ac)$

- 5.1. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.
- 5.2. Calcule el volumen de SO_2 , medido a 1,2 atm y 27 $^{\circ}$ C que reacciona completamente con 500 mL de una disolución 2,8 M de KMnO₄.

PREGUNTA 6.

A 25 °C a solubilidad en agua del bromuro de calcio es 2,0·10⁻⁴ M.

- 6.1. Calcule K_{ps} para la sal a la dicha temperatura.
- 6.2. Calcule la solubilidad del CaBr₂ en una disolución acuosa 0,10 M de NaBr considerando que esta sal está totalmente disociada.

PREGUNTA 7.

- 2,0 mL de un ácido nítrico del 58 % de riqueza en masa y densidad 1,36 g⋅mL⁻¹ se diluyen en agua hasta completar 250 mL de disolución.
- 7.1. Calcule el volumen de disolución de hidróxido de sodio 0,10 M necesario para neutralizar 10 mL de la disolución preparada de ácido nítrico, escribiendo la reacción que tiene lugar.
- 7.2. Describa el procedimiento experimental y nombre el material necesario para realizar la valoración

PREGUNTA 8.

- 8.1. Explique como construiría en el laboratorio una pila empleando un electrodo de zinc y un electrodo de níquel, indicando el material y los reactivos necesarios.
- 8.2. Indique las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, la reacción iónica global y calcule la fuerza electromotriz de la pila.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Soluciones

- 1.1. Razonando la respuesta, ordena los elementos C, F y Li según los valores crecientes de su afinidad electrónica.
- (A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

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 tres átomos están en el mismo período.

El flúor tiene la mayor tendencia a coger un electrón para conseguir la estructura de gas noble. Es el que tiene la mayor afinidad electrónica.

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

El carbono se encuentra una situación intermedia, por lo que el orden será:

1.2. Justifica si la siguiente afirmación es verdadera o falsa:

- En el equilibrio: $HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HSO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ la especie HSO_4^- actúa como una base y la molécula de agua como un ácido de Brönsted-Lowry.
 - (A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

Falsa.

En la definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido es la substancia que cede un ion hidrógeno a una base siendo los productos de la reacción sus especies conjugadas. Un proceso ácido-base es solo un intercambio de iones hidrógeno.

En el equilibrio:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(I) \rightleftharpoons HSO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

El ion HSO₄ cede un ion hidrógeno a la molécula de agua. Actúa como ácido. La molécula de agua acepta el ion hidrógeno actuando como base.

- P2. a) Razona la geometría que presentan las moléculas de H₂O y CO₂ según la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (TRPECV) e indica el valor previsible del ángulo de enlace.
- b) ¿Por qué la molécula de agua tiene el punto de ebullición más alto y es la más polar de las dos? (A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

a) Molécula de agua: H₂O.

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°.

El átomo central es el de oxígeno, que tiene 6 electrones en su capa de valencia. Su configuración electrónica en el estado fundamental es: $1s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. Dos de estos electrones forman enlaces covalentes con los dos átomos de hidrógeno, mientras que los otros cuatro se distribuyen en dos pares no enlazantes, 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 oxígeno está en el centro del tetraedro y los dos átomos de hidrógeno se disponen en dos vértices, y en los otros dos están los dos pares no enlazante que no «se H ven». La forma de la molécula de H₂O es triangular plana.

Como los pares no enlazantes están más cerca del átomo de oxígeno que los pares enlazantes, la re-H pulsión entre cada 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 es menor de 109,5°. La molécula de H₂O es triángulo con un ángulo H-O-H de 105°.

Dióxido de carbono: CO₂.

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 1s² 2s² 2p_x 2p_y, que solo tiene dos electrones desapareados y solo podría formar dos enlaces. Para poder formar cuatro enlaces, tiene que separar («desaparear») los dos electrones 2s², elevando uno de ellos al orbital 2p vacío, siendo su configuración excitada: 1s² 2s¹ 2px 2px 2px 2pz.

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: :O::C::O:

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 con un ángulo O-C-O de 180°.

- 3.1. La reacción: $2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$ es de primer orden respeto al oxígeno y de segundo orden respeto al monóxido de carbono. Escribe la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción y las unidades de la constante de velocidad.

 - (A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

La ecuación de velocidad es:

$$v = k \cdot [CO]^2 \cdot [O_2]$$

Como las unidades de la velocidad de reacción son [v] mol/dm³/s, las unidades de la constante de velocidad son

$$k = \frac{v}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$
$$[k] = \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2. Nombra los siguientes compuestos, razona cuáles presentan algún tipo de isomería y nómbrala: CH₂=CH-CH₃ CH₃-CH₂-CHOH-CH₃

CH₃-CH=CH-COOH CH₃-CHCl-CH₃ (A.B.A.U. extr. 20)

Solución:

CH₂=CH-CH₃: prop-1-eno CH₃-CH₂-CHOH-CH₃: butan-2-ol

CH₃-CH=CH-COOH: ácido but-2-enoico CH₃-CHCl-CH₃: 2-cloropropano

El butan-2-ol, CH₃-C-CH₂-CH₃, tiene isomería óptica porque el carbono 2 es asimétrico. Está unido a

cuatro grupos distintos: hidrógeno (-H), etilo (-CH₂-CH₃), hidroxilo (-OH) y metilo (-CH₃).

Tiene dos isómeros ópticos que son imágenes especulares, llamados enantiómeros.

Del ácido but-2-enoico existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar cis y trans o Z y E.

$$CH_3$$
 H $C=C$ $C=C$ CH_3 $COOH$ $Acido (E)-but-2-enoico $Acido (E)$ -but-2-enoico $Acido (E)$ -but-2-enoico $Acido (E)$ -but-2-enoico$

- 4. Se introduce fosgeno (COCl₂) en un recipiente vacío de 2 dm³ de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición segundo el equilibrio:
 - $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p es 0,189; calcula:
 - a) La concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.
 - b) La presión parcial de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: a) $[COCl_2]_e = 0.0124 \text{ mol/dm}^3$; $[CO]_e = [Cl_2]_e = 0.00756 \text{ mol/dm}^3$; b) $p_e(COCl_2) = 0.510 \text{ atm}$; $p_e(CO) = p_e(Cl_2) = 0.310 \text{ atm}$.

Datos Cifras significativas: 3

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

temperatura $T = 227 \,^{\circ}\text{C} = 500 \,\text{K}$

Presión inicial de fosgeno $p_0(COCl_2) = 0.820 \text{ atm } COCl_2$

Constante de equilibrio (en función de las presiones en atm) $K_p = 0.189$

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio [COCl₂]_e, [CO]_e, [Cl₂]_e

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio $p_e(COCl_2), p_e(CO), p_e(Cl_2)$

Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales $p_{\rm t} = \sum p_i$

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Constante de presiones del equilibrio: $a \, A + b \, B \rightleftharpoons c \, C + d \, D$ $K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^d(A) \cdot p_e^b(B)}$

Solución:

a) La ecuación química es:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Si se llama *x* a la presión parcial del fosgeno que se disocia

		COCl ₂	\rightleftharpoons	СО	Cl_2	
Presión inicial	p_0	0,820		0	0	atm

		COCl ₂	\rightleftharpoons	СО	Cl ₂	
Presión que reacciona o se forma	p_{r}	x	\rightarrow	x	x	atm
Presión en el equilibrio	p_{e}	0,820 - x		х	x	atm

La ecuación de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p} = \frac{p_{e}(CO) \cdot p_{e}(Cl_{2})}{p_{e}(COCl_{2})}$$

$$0,189 = \frac{x \cdot x}{0,820 - x}$$

$$x^2 + 0.189 x - 0.155 = 0$$

$$x = 0.310$$
 atm

Se calculan primero las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\rm e}({\rm CO}) = p_{\rm e}({\rm Cl_2}) = x = 0.310 {\rm \ atm}$$

$$p_{\rm e}({\rm COCl_2}) = 0.820 - x = 0.510 \text{ atm}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión parcial de cada uno de ellos viene dada por:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

Las concentraciones serán:

$$[CO]_e = [Cl_2]_e = \frac{p(Cl_2)}{R \cdot T} = \frac{0.310 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0.00756 \text{ mol/dm}^3$$

$$[COCl_2]_e = \frac{p(COCl_2)}{R \cdot T} = \frac{0,510 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,0124 \text{ mol/dm}^3$$

- $5. \hspace{0.5cm} \mathsf{Dada} \hspace{0.1cm} \mathsf{la} \hspace{0.1cm} \mathsf{reacci\'{o}n} \hspace{0.1cm} \mathsf{redox} \colon \mathsf{SO_2}(g) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{KMnO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{H_2O}(\mathsf{I}) \longrightarrow \hspace{0.1cm} \mathsf{K_2SO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{MnSO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{H_2SO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{H_2O}(\mathsf{I}) \longrightarrow \hspace{0.1cm} \mathsf{K_2SO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{MnSO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{H_2SO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{0.1cm} \mathsf{MnSO_4}(\mathsf{aq}) \hspace{0.1cm} + \hspace{$
 - a) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
 - b) Calcula el volumen de SO₂, medido a 1,2 atm y 27 °C que reacciona completamente con 500 cm³ de una disolución de concentración 2,8 mol/dm³ de KMnO₄.

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

(A.B.A.U. extr. 20)

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

$$2 \text{ KMnO}_4(aq) + 5 \text{ SO}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(l) \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4(aq) + \text{K}_2SO_4(aq) + 2 \text{ H}_2SO_4(aq); b) V = 71.8 \text{ dm}^3.$$

Datos Cifras significativas: 3

Disolución de KMnO₄: volumen $V_d(\text{KMnO}_4) = 500 \text{ cm}^3$

concentración $[KMnO_4] = 2,80 \text{ mol/dm}^3$

Gas dióxido de azufre: temperatura $T = 27 \,^{\circ}\text{C} = 300 \,\text{K}$

presión p = 1,20 atm

Constante de los gases ideales $R = 0.0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Incógnitas

Volumen de dióxido de azufre a 27 °C y 1,2 atm $V(SO_2)$

Ecuaciones

De estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Solución:

a) Se escriben las semirreacciones iónicas:

Oxidación: $SO_2 + 2 H_2O \longrightarrow SO_4^{2^-} + 4 H^+ + 2 e^-$ Reducción: $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2^+} + 4 H_2O$

Se obtiene la ecuación iónica ajustada multiplicando la primera semirreacción por 5, la segunda por 2 y sumando.

$$2 \text{ MnO}_{4}^{-} + 5 \text{ SO}_{2} + 2 \text{ H}_{2}\text{O} \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ SO}_{4}^{2-} + 4 \text{ H}^{+}$$

Para obtener la ecuación global, se suma a cada lado 2 K^+ y se combinan los iones para formar los compuestos:

$$2 \text{ KMnO}_4(aq) + 5 \text{ SO}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(l) \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4(aq) + \text{K}_2\text{SO}_4(aq) + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4(aq)$$

b) Se calcula la cantidad de permanganato de potasio que hay en 500 cm³ de disolución:

$$n({\rm KMnO_4}) = 500 {\rm ~cm^3~D~KMnO_4} \frac{2,80 {\rm ~mol~KMnO_4}}{1,00 {\rm ~dm^3~D}} = 1,40 {\rm ~mol~KMnO_4}$$

Se calcula la cantidad de gas dióxido de azufre que reacciona, mirando la ecuación ajustada de la reacción.

$$n(SO_2)=1,40 \text{ mol } KMnO_4 \frac{5 \text{ mol } SO_2}{2 \text{ mol } KMnO_4}=3,50 \text{ mol } SO_2$$

Se calcula el volumen de SO₂, medido a 1,2 atm y 27 °C, suponiendo comportamiento ideal:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3,50 \text{ mol } SO_2 \cdot 0,0820 \text{ atm.dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1,2 \text{ atm}} = 71,8 \text{ dm}^3 \text{ dm}^3 \text{ SO}_2$$

- 6. A 25 °C a solubilidad en agua del bromuro de calcio es 2,0·10⁻⁴ mol/dm³.
 - a) Calcula K_{ps} para la sal a la dicha temperatura.
 - b) Calcula la solubilidad del CaBr₂ en una disolución acuosa de concentración 0,10 mol/dm³ de NaBr considerando que esta sal está totalmente disociada.

(A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: a) $K_s = 3.2 \cdot 10^{-11}$; b) $s_2 = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$.

Datos Cifras significativas: 3

Solubilidad del CaBr₂ $s = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

Concentración de la disolución de NaBr [NaBr] = 0,100 mol/dm³

Incógnitas

Producto de solubilidad del Ca Br_2 K_s

Solubilidad del CaBr₂ en NaBr 0,1 mol/dm³ s₂

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

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:

$$CaBr_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2 Br^{-}(aq)$$

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.

		Ca Br 2	\rightleftharpoons	Ca ²⁺	2 Br ⁻	
Concentración en el equilibrio	[X] _e			s	2 s	mol/dm³

Se calcula la constante de equilibrio K_s :

$$K_s = [Ca^{2+}]_e \cdot [Br^{-}]_e^2 = s(2 s)^2 = 4 s^3 = 4 \cdot (2,00.10^{-4})^3 = 3,20.10^{-11}$$

b) El bromuro de sodio está totalmente disociado.

$$NaBr(s) \rightarrow Na^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$$

La concentración de ion bromuro es:

$$[Br^{-}] = [NaBr] = 0,100 \text{ mol } Br^{-}/dm^{3} D$$

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.

		Ca Br 2	\rightleftharpoons	Ca ²⁺	2 Br ⁻	
Concentración inicial	[X] ₀			0	0,100	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	[X] _r	S_2	\rightarrow	S_2	2 s ₂	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	[X] _e			S_2	$0,100 + 2 s_2$	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Ca^{2+}]_e \cdot [Br^{-}]_e^2 = s_2 \cdot (0.100 + 2 s_2)^2 = 3.20 \cdot 10^{-11}$$

En primera aproximación, se puede considerar despreciable s_2 frente a 0,100, ($s_2 \ll 0,100$). Entonces:

$$s_2 \cdot (0,100)^2 \approx 3,20 \cdot 10^{-11}$$

$$s_2 = \frac{3,20 \cdot 10^{-11}}{(0,100)^2} = 3,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

Se comprueba que es despreciable.

Análisis: La solubilidad del bromuro de calcio en la disolución de bromuro de sodio es menor que la solubilidad en agua, debido al efecto del ion común bromuro.

- 7. 2,0 cm³ de un ácido nítrico del 58 % de riqueza en masa y densidad 1,36 g/cm³ se diluyen en agua hasta completar 250 cm³ de disolución.
 - a) Calcula el volumen de disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,10 mol/dm³ necesario para neutralizar 10 cm³ de la disolución preparada de ácido nítrico, escribiendo la reacción que tiene lugar.
 - b) Describe el procedimiento experimental y nombre el material necesario para realizar la valoración (A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: $V = 10 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$.

Solución:

a) Se calcula primero la concentración de la disolución diluida de ácido nítrico.

La masa de los 2,0 cm³ de la disolución de ácido nítrico del 58 % de riqueza en masa y densidad 1,36 g/cm³ es:

$$m = 2.0 \text{ cm}^3 \cdot 1.36 \text{ g/cm}^3 = 2.7 \text{ g D}$$

La masa de ácido nítrico contenido en ella es:

$$m' = 58 \% \cdot 2.7 \text{ g} = 1.6 \text{ g HNO}_3$$

La concentración de los 250 cm³ de la disolución diluida es:

$$[HNO_3] = \frac{1.6 \text{ g } HNO_3}{250 \text{ cm}^3 \text{ D}} \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63 \text{ g } HNO_3} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.10 \frac{\text{mol } HNO_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

La reacción de neutralización es:

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

El volumen de disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,10 mol/dm³ necesario para neutralizar 10 cm³ de la disolución preparada de ácido nítrico es:

7

$$V = 10.0 \text{ cm}^{3} \text{ D HNO}_{3} \quad \frac{0.10 \text{ mol HNO}_{3}}{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D HNO}_{3}} \quad \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HNO}_{3}} \quad \frac{1000 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}}{0.10 \text{ mol NaOH}} = 10 \text{ cm}^{3} \text{ D NaOH}$$

b) <u>Procedimiento de valoración</u>: Con una pipeta se miden 10 cm³ de disolución de HNO₃ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución permanecerá incolora. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH 0,10 mol/dm³ por enzima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer 9 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de NaOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer adquiera un color rosado. Se anota el volumen de NaOH gastado (p. ej. 10,2 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con NaOH hasta el cero. Se miden otros 10 cm³ de HNO₃ con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 9,7 cm³). Ahora se deja caer el HNO₃ gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma cómo volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

<u>Material</u>: Bureta (1) de 25 cm³ (escalonada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 10 cm³ con aspirador, matraz erlenme-yer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

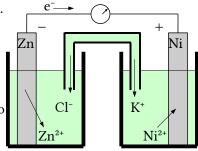
- 8. a) Explica como construirías en el laboratorio una pila empleando un electrodo de cinc y un electrodo de níquel, indicando el material y los reactivos necesarios.
 - b) Indica las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, la reacción iónica global y calcula la fuerza electromotriz de la pila.

Datos: $E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 \text{ V}$; $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$. (A.B.A.U. extr. 20)

Rta.: $E^{\circ} = 0.51 \text{ V}.$

Solución:

a) 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 níquel y cinc pulidas, disoluciones de nitrato de níquel(II), de concentración 1 mol/dm³, y nitrato de cinc, 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 níquel(II) y un electrodo de níquel metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de cinc y un electrodo de cinc 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 Zn) hacia el polo positivo (cátodo Ni) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

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

Reducción: $Ni^{2+}(ac) + 2e^{-}$ $\rightarrow Ni(s)$ $E^{\circ} = -0.25 \text{ V}$ (Cátodo +) Oxidación: Zn(s) $\rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}$ $E^{\circ} = 0.76 \text{ V}$ (Ánodo -) Reacción global: $Ni^{2+}(ac) + Zn(s)$ $\rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(ac)$ $E^{\circ} = 0.51 \text{ V}$

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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0.51) < 0$$

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 <u>hoja de cálculo</u> de <u>LibreOffice</u> del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión <u>CLC09</u> de Charles Lalanne-Cassou. La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de <u>traducindote</u>, y del <u>traductor de la CIXUG</u>. 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: 17/07/24