

## QUÍMICA

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

### PREGUNTA 1.

- 1.1. Dados los elementos con números atómicos  $Z = 12$  y  $Z = 16$ , indique razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor primer potencial de ionización.
- 1.2. Explique razonadamente si es posible que exista un electrón definido por los números cuánticos (3, 1, 0, 1/2) en el elemento de número atómico  $Z = 26$ .

### PREGUNTA 2.

- 2.1. En base al modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV), prediga razonadamente para la molécula de  $\text{AlCl}_3$  su geometría electrónica sugiriendo el valor aproximado del ángulo de enlace, e indique el tipo de hibridación que emplearía el átomo de aluminio en la molécula para formar los enlaces correspondientes.
- 2.2. Explique qué tipo de enlace químico debe romperse o qué fuerza de atracción debe vencerse para:
- |                           |                 |             |
|---------------------------|-----------------|-------------|
| fundir cloruro de potasio | fundir diamante | hervir agua |
|---------------------------|-----------------|-------------|

### PREGUNTA 3.

- 3.1. Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos, nombre su grupo funcional, y justifique si alguno de ellos presenta isomería óptica: ácido 3-pentenoico, 2-hidroxipropanal, etanoato de metilo y propino.
- 3.2. Dadas dos disoluciones, una de ácido nítrico y otra de  $\text{HNO}_2$  ( $K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ), razone cuál de ellas tendrá un pH menor si ambas tienen la misma concentración inicial.

### PREGUNTA 4.

- Para la reacción  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , el valor de  $K_c = 5$  a  $530^\circ\text{C}$ . Si reaccionan 2,0 moles de  $\text{CO(g)}$  con 2,0 moles de  $\text{H}_2\text{O(g)}$  en un reactor de 2 L.
- 4.1. Calcule la concentración molar de cada especie en el equilibrio a dicha temperatura.
- 4.2. Determine el valor de  $K_p$  y razone cómo se verá afectado el equilibrio si introducimos en el reactor más cantidad de  $\text{CO(g)}$  sin variar la temperatura ni el volumen.

### PREGUNTA 5.

- Por la acción del ácido  $\text{HCl}$  de riqueza 36 % en peso y densidad  $1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , el óxido de manganeso (IV) se transforma en cloruro de manganeso(II), obteniéndose además cloro gaseoso y agua.
- 5.1. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- 5.2. Calcule el volumen de  $\text{HCl}$  que será necesario para obtener 3 litros de cloro gaseoso a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión.

### PREGUNTA 6.

- La solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en agua es de  $1,96 \text{ mg/L}$ . Calcule:
- 6.1. El producto de solubilidad de esta sustancia y el pH de la disolución saturada.
- 6.2. La solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en una disolución  $0,10 \text{ M}$  de hidróxido de sodio, considerando que esta sal está totalmente disociada.

### PREGUNTA 7.



- Mezclamos en un vaso de precipitados 25 mL de una disolución de  $\text{CaCl}_2$   $0,02 \text{ M}$  con 25 mL de una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,03 \text{ M}$ , formándose un precipitado en el fondo del vaso.
- 7.1. Escriba la reacción química que tiene lugar, nombre y calcule la cantidad en gramos del precipitado obtenido.
- 7.2. Describa el procedimiento que llevaría a cabo en el laboratorio para separar el precipitado, dibujando el montaje que emplearía y nombrando el material.

### PREGUNTA 8.

- Se construye en el laboratorio la siguiente pila galvánica:  $[\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})|\text{Cu(s)}]$ .
- 8.1. Escriba las semirreacciones de oxidación, de reducción y la reacción global. Calcule la fuerza electromotriz de la pila.
- 8.2. Dibuje un esquema de la pila, representando las semiceldas que actúan como ánodo y como cátodo, detallando material y reactivos, así como el sentido del flujo de los electrones durante el funcionamiento de la pila.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$ .

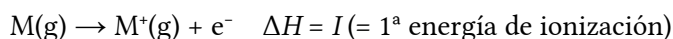
## Soluciones

1. a) Dados los elementos con números atómicos  $Z = 12$  y  $Z = 16$ , indica razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor primer potencial de ionización.   
b) Explica razonadamente si es posible que exista un electrón definido por los números cuánticos (3, 1, 0, 1/2) en el elemento de número atómico  $Z = 26$ . 

(A.B.A.U. extr. 23)

### Solución:

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



Es una propiedad periódica. Aumenta hacia la derecha en la tabla periódica, debido a la disminución del radio atómico.

Las configuraciones electrónicas de los elementos son:

$Z = 12$  (Mg):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$Z = 16$  (S):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Ambos elementos se encuentran en el tercer período.

El primer potencial de ionización del magnesio implica la eliminación de un electrón del orbital 3s, mientras que en el caso del azufre implica la eliminación de un electrón del orbital 3p. Los orbitales 3p tienen una mayor carga nuclear efectiva que los orbitales 3s. También el radio atómico del azufre ( $Z = 16$ ) es menor que el del magnesio ( $Z = 12$ ), por lo que los electrones 3p del azufre están más próximos al núcleo que los del magnesio.

Por estas dos razones, se necesita más energía para eliminar el último electrón del azufre que del magnesio. Por otra parte, arrancar un electrón de un orbital lleno, como el  $3s^2$ , requiere una energía extra, debido a la estabilidad de los orbitales llenos. Además, la distribución que queda después de arrancar un electrón al azufre, es de orbitales semicupados,  $3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ , que es relativamente estable, lo que hace que la energía precisa sea menor que la del elemento anterior P ( $Z = 15$ ). Pero este efecto es inferior a los dos anteriores. (Los valores de las primeras energías de ionización de estos elementos es: Mg: 737,7 y S: 999,6 kJ/mol). Por tanto, el azufre ( $Z = 16$ ) tendrá un mayor primer potencial de ionización que el magnesio ( $Z = 12$ ).

### Solución:

La configuración electrónica del elemento de número atómico  $Z = 26$  es:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ .

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

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

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




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

El último número cuántico:

**s**: spin, indica el sentido de giro del electrón. Los valores posibles son:  $s = +\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ .

Un electrón definido por los números cuánticos (3, 1, 0, 1/2) se encontraría en un orbital del nivel de energía:  $n = 3$ , en un orbital tipo p ( $l = 1$ ), en cualquiera de las tres orientaciones posibles ( $m = -1, 0, 1$ ) y con un valor del número cuántico de spin permitido ( $s = +\frac{1}{2}$ )

Es posible, y correspondería a cualquier electrón en un orbital 3p.

- 2.1. En base al modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV), predi razonadamente para la molécula de  $AlCl_3$  su geometría electrónica sugiriendo el valor aproximado del ángulo de enlace, e indica el tipo de hibridación que emplearía el átomo de aluminio en la molécula para formar los enlaces correspondientes.   
  


(A.B.A.U. extr. 23)

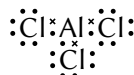
### Solución:

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 la repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los  $\pi$ ) y entre los pares enlazantes y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más lejos posible. Esta teoría es la que da una justificación más sencilla de los ángulos de enlace. La repulsión de dos pares da una disposición lineal con ángulos de  $180^\circ$ , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de  $120^\circ$  y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de  $109,5^\circ$ .

Molécula de cloruro de aluminio:  $\text{AlCl}_3$ .

El átomo central es el de aluminio, que tiene tres electrones en la capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de aluminio ( $Z = 13$ ) en el estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , pero para formar tres enlaces tiene que separar («desaparear») los dos electrones  $3s$ , elevando uno de ellos al orbital  $3p$ . 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 aluminio excitado es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$ .

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



(La molécula  $\text{AlCl}_3$  es una excepción a la regla del octeto, que establece que los átomos tienden a unirse de modo que cada átomo tiene ocho electrones en su capa de valencia. En el átomo de aluminio solo hay seis (tres pares de) electrones).

Según TRPECV, la geometría electrónica de 3 pares de electrones es plana triangular. La molécula es plana triangular, con un ángulo  $\text{Cl-Al-Cl}$  de  $120^\circ$ .

En la teoría de la hibridación, los orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ , soluciones de la ecuación de onda para determinadas condiciones regidas por los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ , pueden ser sustituidos por ciertas combinaciones lineales de ellas llamadas orbitales híbridos.

Combinando los orbitales  $s$  y  $p$  se pueden formar tres tipos de orbitales híbridos:

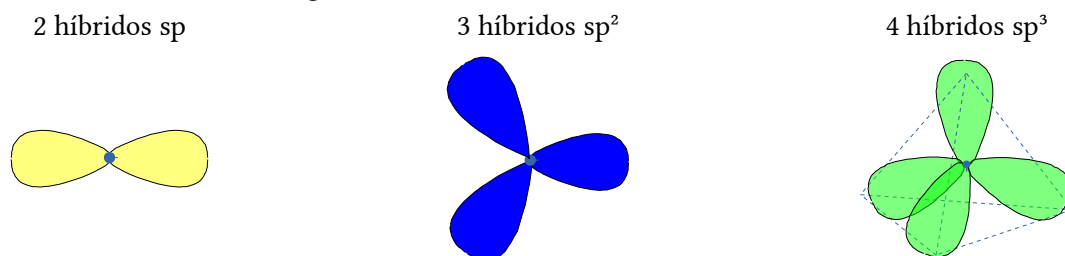
- 2 orbitales  $sp$ , formados por la hibridación del orbital  $s$  y un orbital  $p$ . Están dirigidos en sentidos opuestos de una línea recta, formando un ángulo de  $180^\circ$ .

(Quedan dos orbitales  $p$  sin hibridar, que podrían formar parte de los enlaces  $\pi$ ).

- 3 orbitales  $sp^2$ , formados por la hibridación del orbital  $s$  y dos orbitales  $p$ . Están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, formando ángulos de  $120^\circ$ .

(Queda un orbital  $p$  sin hibridar que podría ser parte de un enlace  $\pi$ ).

- 4 orbitales  $sp^3$ , formados por la hibridación del orbital  $s$  y los tres orbitales  $p$ . Están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, formando ángulos de  $109,5^\circ$ .



La hibridación que presenta el átomo de aluminio en este compuesto es  $sp^2$ , que corresponde a una distribución triangular plana con ángulos de  $120^\circ$ .

2.2. Explica qué tipo de enlace químico debe romperse o qué fuerza de atracción debe vencerse para:

fundir cloruro de potasio

fundir diamante

hervir agua

(A.B.A.U. extr. 23)

**Solución:**

a) Cloruro de potasio:  $\text{KCl}$ . Enlace iónico.

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 potasio es muy poco electronegativo, y la pérdida de un electrón para tener una configuración estable es un proceso que requiere una cantidad muy pequeña de energía. La energía de red, junto con la afinidad electrónica, compensa los apor-

tes energéticos necesarios para su formación.

Para fundir el cloruro de potasio, debe proporcionarse una energía que supere la energía de red que mantiene unidos a los iones.

b) Diamante: C. Enlace covalente atómico.

Los átomos de carbono en el diamante se mantienen unidos por enlaces covalentes. Cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos con un enlace covalente, en una red cristalina. La fuerza de los enlaces es muy grande, lo que justifica las altas temperaturas de fusión y la máxima dureza del diamante.

Para fundir el diamante se necesita una energía muy alta para poder romper los enlaces entre los átomos de carbono.

c) Agua: H<sub>2</sub>O. Fuerzas intermoleculares de puente de hidrógeno.

Se consideran tres tipos de fuerzas intermoleculares: de dispersión, dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno.

- Las fuerzas de dispersión o de Van der Waals están presentes en todos los compuestos covalentes. En principio son las más débiles, pero aumentan considerablemente con la masa molecular del compuesto.
- Las siguientes en intensidad son las fuerzas dipolo-dipolo. Aparecen en compuestos que tengan moléculas con momento dipolar. Para que haya momento dipolar en un enlace debe haber una diferencia de electronegatividad entre los átomos que une. Además, las moléculas deben tener una asimetría que permita que los vectores momento dipolar de los enlaces no se anulen.
- Las de mayor intensidad son los llamados puentes de hidrógeno o enlaces de hidrógeno. Las presentan moléculas que contienen átomos pequeños (del segundo período) muy electronegativos (N, O y F) unidos a átomos de hidrógeno.

Las moléculas de agua están unidas por puentes de hidrógeno que son fuerzas de mayor intensidad que las de dipolo-dipolo (que también están presentes en el agua) y que las de Van der Waals, ya que contienen átomos de hidrógeno unidos a un elemento electronegativo del segundo período (el oxígeno) y la molécula de agua es polar.

3.1. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos, nombre su grupo funcional, y justifique si alguno de ellos presenta isomería óptica:

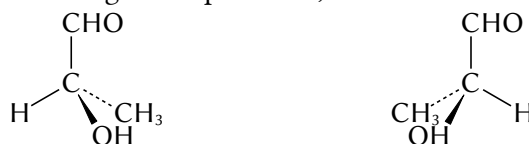
ácido 3-pentenoico, 2-hidroxipropanal, etanoato de metilo y propino.

(A.B.A.U. extr. 23)

**Solución:**

- a) Ácido 3-pentenoico:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  grupo carboxilo (-COOH)
- b) 2-Hidroxipropanal:  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$  grupo hidroxilo (-OH) e grupo carbonilo (-CHO)
- c) Etanoato de metilo:  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$  grupo acilo (-COO-)
- d) Propino:  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$  grupo etinilo (-C≡CH)

El 2-hidroxipropanal presenta isomería óptica porque el carbono 2 es un carbono asimétrico (quiral). Está unido a cuatro sustituyentes diferentes: metilo (-CH<sub>3</sub>), hidrógeno (-H), hidroxilo (-OH) y carbonilo (-CHO). Tiene dos isómeros ópticos que son imágenes especulares, llamados enantiómeros.



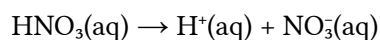
3.2. Dadas dos disoluciones, una de ácido nítrico y otra de HNO<sub>2</sub> ( $K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ), razone cuál de ellas tendrá un pH menor si ambas tienen la misma concentración inicial.

**Solución:**

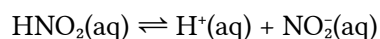
El pH de disolución del ácido fuerte es menor.

Un pH ácido es menor que 7. Cuanto más alejado de 7 esté, más ácido será.

El ácido nítrico es un ácido fuerte y está totalmente disociado.



El  $\text{HNO}_2$ , ácido nitroso, es un ácido débil y está solo parcialmente disociado.



Cuanto más débil sea el ácido, menor serán su constante de acidez, su grado de disociación y la concentración de iones  $\text{H}^+$ .

Se comparan los pH de disoluciones de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  de los dos ácidos.

El ácido nítrico está totalmente disociado. La concentración de iones hidrógeno, en la disolución de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  de ácido nítrico valdrá:

$$[\text{H}^+]_1 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Si llamamos  $c_0$  a la concentración de la disolución de ácido nitroso, la concentración ( $c$ ) de ácido disociado se puede expresar en función del grado ( $\alpha$ ) de disociación como,  $c = \alpha \cdot c_0$ , y las concentraciones en el equilibrio serían:

		$\text{HNO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	$\text{NO}_2^-$	
$[\text{X}]_0$	Concentración inicial	$c_0$		$\approx 0$	0	$\text{mol/dm}^3$
$[\text{X}]_d$	Concentración disociada o formada	$\alpha \cdot c_0$	$\rightarrow$	$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	$\text{mol/dm}^3$
$[\text{X}]_e$	Concentración en el equilibrio	$c_0 (1 - \alpha)$		$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	$\text{mol/dm}^3$

El grado de disociación ( $\alpha$ ) puede calcularse a partir de la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HA}]_e} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si el grado de disociación  $\alpha$  es suficientemente pequeño,  $\alpha < 0,05 = 5 \%$ , queda:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{1}} = 0,027$$

La concentración de iones hidrógeno, en la disolución de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  de ácido nitroso valdrá:

$$[\text{H}^+]_2 = \alpha \cdot c_0 = 0,027 \cdot 1 = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$

Los pH de las dos disoluciones valdrían:

$$\text{HNO}_3 \quad \text{pH}_1 = -\log[\text{H}^+]_1 = -\log(1) = 0$$

$$\text{HNO}_2 \quad \text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2 = -\log(1 \cdot 0,027) = 1,6$$

El pH del ácido débil está más cerca de 7, es mayor que el del ácido fuerte.

4. Para la reacción  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , el valor de  $K_c = 5$  a  $530^\circ\text{C}$ . Si reaccionan 2,0 moles de  $\text{CO}(\text{g})$  con 2,0 moles de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  en un reactor de 2 L.

- Calcula la concentración molar de cada especie en el equilibrio a dicha temperatura.
- Determina el valor de  $K_p$  y razona cómo se verá afectado el equilibrio si introducimos en el reactor más cantidad de  $\text{CO}(\text{g})$  sin variar la temperatura ni el volumen.

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

(A.B.A.U. extr. 23)

**Rta.:** a)  $[\text{CO}] = 0,309$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,309$ ;  $[\text{CO}_2] = 0,691$ ;  $[\text{H}_2] = 0,691 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_p = 5,00$ .

**Datos**

Constante de equilibrio

Temperatura

**Cifras significativas: 2**

$K_c = 5,0$

$T = 530^\circ\text{C} = 803 \text{ K}$

**Datos**

Cantidad inicial de CO

Concentración inicial de H<sub>2</sub>O

Volumen

**Incógnitas**

Concentraciones en el equilibrio

Constante de equilibrio en función de las presiones

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2** $n_0(\text{CO}) = 2,0 \text{ mol CO}$  $n_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol H}_2\text{O}$  $V = 2,0 \text{ dm}^3$  $[\text{H}_2]_e, [\text{CO}_2]_e, [\text{H}_2\text{O}]_e, [\text{CO}]_e$  $K_p$  $[X] = n(X) / V$ 

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

**Solución:**

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = [\text{CO}]_0 = 2,0 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Llamando  $x$  a las concentraciones en mol/dm<sup>3</sup> de CO que reaccionan se puede escribir:

		CO	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$	1,0	1,0		0	0	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración que reacciona o se forma	$[\text{X}]_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_{eb}$	$1,0 - x$	$1,0 - x$		$x$	$x$	mol/dm <sup>3</sup>

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

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{x \cdot x}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)} = 5,0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado da dos soluciones.

$$\frac{x}{(1,0 - x)} = \pm \sqrt{5,0} = \pm 2,2$$

$$x = \pm 2,2 (1,0 - x)$$

$$x + 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = 2,2 / 3,2 = 0,69$$

$$x - 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = -2,2 / 1,2 = -1,8$$

Una de ellas (-1,8) no es válida, ya que supondría la existencia de concentraciones negativas en el equilibrio. La otra solución es  $x = 0,69 \text{ mol/dm}^3$ .

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}_2]_e = [\text{H}_2]_e = 0,69 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CO}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = 1,0 - 0,69 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$$

b) La constante de equilibrio en función de las presiones será:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{CO})} = \frac{\left(\frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right)}{\left(\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 5,0$$

La constante de equilibrio sólo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o disminuya el volumen.

Si se aumenta la cantidad de monóxido de carbono, para que  $K_c$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador  $n_e(\text{CO}_2)$  y  $n_e(\text{H}_2)$ , o disminuir la cantidad de agua en el denominador  $n_e(\text{H}_2\text{O})$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  y menos  $\text{H}_2\text{O}$ .

5. Por la acción del ácido HCl de riqueza 36 % en masa y densidad 1,19 g/cm<sup>3</sup>, el óxido de manganeso (IV) se transforma en cloruro de manganeso(II), obteniéndose además cloro gaseoso y agua.

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

b) Calcula el volumen de HCl que será necesario para obtener 3 litros de cloro gaseoso a 25 °C y 1 atm de presión.

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. 23)

**Rta.:** a)  $2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;

b)  $V(\text{HCl}) = 41,7 \text{ cm}^3 \text{ (D)}$



### Datos

D(HCl): riqueza

densidad

$\text{Cl}_2(\text{gas})$ : temperatura

presión

volumen

Constante de los gases ideales

Masa molar del ácido clorhídrico

### Cifras significativas: 3

$r = 36,0 \%$

$\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$

$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$

$p = 1,00 \text{ atm}$

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

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

$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$

### Incógnitas

Volumen de disolución de HCl necesario

$V_d$

### Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles)

$n$

### Ecuaciones

De estado de los gases ideales

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

### Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Reducción:  $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica ajustada  $2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Sumando  $2 \text{Cl}^-$  a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos contrarios se obtiene la reacción global:



b) Se calcula la cantidad de cloro producida, suponiendo comportamiento ideal para el cloro:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 3,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,123 \text{ mol Cl}_2$$

Se calcula la cantidad de ácido clorhídrico que se consume:

$$n(\text{HCl}) = 0,123 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,490 \text{ mol HCl}$$

Se calcula el volumen de disolución que lo contiene:

$$V_d(\text{HCl}) = 0,490 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g D}}{35,0 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}}{1,19 \text{ g D}} = 41,7 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

6. La solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en agua es de 1,96 mg/dm<sup>3</sup>. Calcula:
- El producto de solubilidad de esta sustancia y el pH de la disolución saturada.
  - La solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en una disolución de concentración 0,10 mol/dm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio, considerando que esta sal está totalmente disociada.

(A.B.A.U. extr. 23)

**Rta.:** a)  $K_s = 4,28 \cdot 10^{-14}$ ; pH = 9,64; b)  $s_2 = 4,28 \cdot 10^{-12}$  mol/dm<sup>3</sup>.

### Datos

Solubilidad del hidróxido de manganeso(II)

Concentración de la disolución de hidróxido de sodio

### Incógnitas

Producto de solubilidad y del hidróxido de manganeso(II)

Solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en D NaOH 0,1 mol/dm<sup>3</sup>

Masa molar del hidróxido de manganeso(II)

### Cifras significativas: 3

$s' = 1,96$  mg/dm<sup>3</sup>

$[\text{NaOH}] = 0,100$  mol/dm<sup>3</sup>

$K_s$

$s_2$

$M(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 89,0$  g/mol

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

$n = m / M$

Concentración molar (mol/dm<sup>3</sup>)

$s = n / V = s' / M$

pH

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

pOH

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

Producto iónico del agua

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

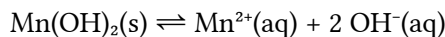
$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$

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 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.

		$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+}$	$2 \text{OH}^-$	
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			$s$	$2s$	mol/dm <sup>3</sup>

Se calcula la concentración molar de una disolución saturada de hidróxido de manganeso(II) en agua:

$$s = \frac{1,96 \text{ mg Mn}(\text{OH})_2}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mn}(\text{OH})_2}{89,0 \text{ g Mn}(\text{OH})_2} = 2,20 \cdot 10^{-5}$$

Se calcula la constante de equilibrio  $K_s$ :

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,20 \cdot 10^{-5})^3 = 4,28 \cdot 10^{-14}$$

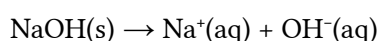
Se calculan el pOH y el pH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]_e = -\log(2s) = -\log(2 \cdot 2,20 \cdot 10^{-5}) = 4,36$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 4,36 = 9,64$$

*Análisis: El pH es básico.*

b) El hidróxido de sodio está totalmente disociado.





La concentración de ion hidróxido es:

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

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.

		$\text{Mn(OH)}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+}$	$2 \text{ OH}^-$	
Concentración inicial	$[\text{X}]_0$			0	0,100	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración que reacciona o se forma	$[\text{X}]_r$	$s_2$	$\rightarrow$	$s_2$	$2 s_2$	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			$s_2$	$0,100 + 2 s_2$	mol/dm <sup>3</sup>

La constante de equilibrio  $K_s$  es:

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^2 = s_2 \cdot (0,100 + 2 s_2)^2 = 4,28 \cdot 10^{-14}$$

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

$$s_2 \cdot (0,100)^2 \approx 4,28 \cdot 10^{-14}$$

$$s_2 = \frac{4,24 \cdot 10^{-14}}{(0,100)^2} = 4,28 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

Se comprueba que es despreciable.

*Análisis: La solubilidad del hidróxido de manganeso(II) en la disolución de hidróxido de sodio es menor que la solubilidad en agua, debido al efecto del ion común hidróxido.*

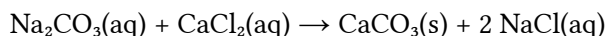
7. Mezclamos en un vaso de precipitados 25 mL de una disolución de  $\text{CaCl}_2$  de concentración 0,02 mol/dm<sup>3</sup> con 25 cm<sup>3</sup> de una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,03 M, formándose un precipitado en el fondo del vaso.
- Escribe la reacción química que tiene lugar, nombra y calcula la cantidad en gramos del precipitado obtenido.
  - Describe el procedimiento que llevarías a cabo en el laboratorio para separar el precipitado, dibujando el montaje que emplearías y nombrando el material.

(A.B.A.U. extr. 23)

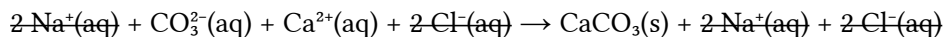
**Rta.:** a)  $m = 0,050 \text{ g CaCO}_3$

**Solución:**

a) La reacción es:



Si solo escribimos la reacción iónica que tiene lugar, será:



Cálculo de la masa de precipitado (suponiendo 2 cifras significativas)

Cantidades iniciales de los reactivos:

$$n_0(\text{CaCl}_2) = 25 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,020 \text{ mol CaCl}_2}{1 \text{ dm}^3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCl}_2$$

$$n_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 25 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,03 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ dm}^3} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

Como reaccionan mol a mol, la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesaria para reaccionar con el  $\text{CaCl}_2$  es:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

Cómo hay más,  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ , el reactivo limitante es el cloruro de calcio.

Se calcula la masa de carbonato de calcio que se obtiene:

$$m = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CaCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCl}_2} \cdot \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,050 \text{ g CaCO}_3$$

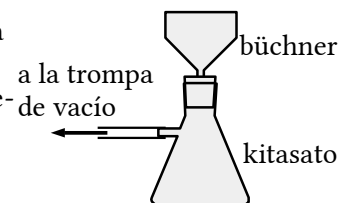
### Procedimiento

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.



8. Se construye en el laboratorio la siguiente pila galvánica:  $[\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M})|\text{Cu(s)}]$ .
- Escriba las semirreacciones de oxidación, de reducción y la reacción global. Calcule la fuerza electromotriz de la pila.
  - Dibuje un esquema de la pila, representando las semiceldas que actúan como ánodo y como cátodo, detallando material y reactivos, así como el sentido del flujo de los electrones durante el funcionamiento de la pila.

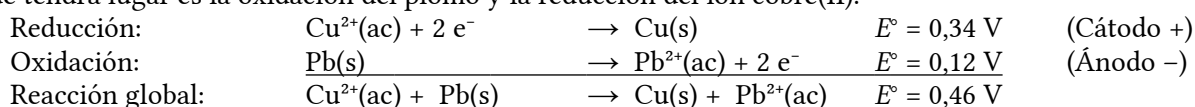
Datos:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$ .

(A.B.A.U. extr. 23)

Rta.: a)  $E^\circ = 0,46 \text{ V}$ .

### Solución:

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



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

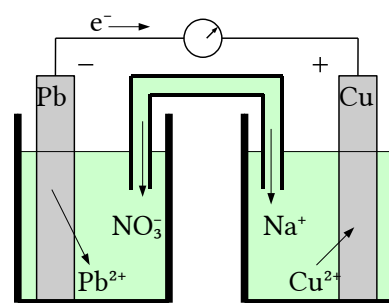
$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0,46) < 0$$

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

Reactivos: láminas de cobre y plomo pulidas, disoluciones de nitrato de cobre(II), de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ , y nitrato de plomo(II), de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de cloruro de potasio para el puente salino. El montaje de la pila en el laboratorio consistiría en dos recipientes, por ejemplo dos vasos de precipitados, conectados por un puente salino. Un recipiente contendría una disolución de nitrato de cobre(II) y un electrodo de cobre metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de plomo(II) y un electrodo de plomo 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 Pb) hacia el polo positivo (cátodo Cu) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.



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

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

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

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

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

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

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

Actualizado: 14/02/24