

# Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade

Código: 24

# **CONVOCATORIA ORDINARIA 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)**. Si responde más preguntas de las permitidas, <u>solo se corregirán las 5 primeras respondidas</u>.

#### PREGUNTA 1.

- 1.1. Nombre los siguientes compuestos y justifique si presentan algún tipo de isomería y de qué tipo: CH<sub>3</sub>-CHOH-COH CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
- 1.2. Complete las siguientes reacciones, identificando el tipo de reacción y nombrando los compuestos orgánicos que se forman:  $CH_3$ - $CH_2$ - $COOH + CH_3$ - $CH_2$ OH  $\rightarrow$  \_\_\_\_\_ + \_\_\_  $CH_4$  +  $CI_2$   $\rightarrow$  \_\_\_\_\_ + \_\_\_

#### PREGUNTA 2.

- 2.1. Justifique si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: Una disolución acuosa de NH₄Cl tiene carácter ácido.
- <u>2.2.</u> Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 19, 16, 1 y 9, respectivamente. Razone que compuestos se formarán entre B y C y entre D y A indicando el tipo de enlace.

#### PREGUNTA 3.

- 3.1. Para la reacción en equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^0 < 0$ , explique razonadamente cómo se desplazará el equilibrio si se añade  $H_2(g)$ .
- 3.2. Empleando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) razoné cuál será la geometría y la polaridad de las moléculas de Bel<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>.

#### PREGUNTA 4.

Reaccionan 4,0 mL de una disolución 0,1 M de KMnO<sub>4</sub> con 10,0 mL de una disolución de yoduro de potasio en presencia de ácido clorhídrico para dar I<sub>2</sub>, cloruro de manganeso(II), cloruro de potasio y agua.

- 4.1. Acoplamiento las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- 4.2. Calcule la concentración de la disolución de yoduro de potasio.

#### PREGUNTA 5.

Sabiendo que  $K_b(NH_3) = 1.78 \cdot 10^{-5}$ , calcule:

- 5.1. La concentración que debe tener una disolución de amoniaco para que su pH sea 10,6.
- 5.2. El grado de disociación del amoniaco en la disolución.

#### PREGUNTA 6.

En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de  $CH_4$  y 1,0 mol de  $H_2S$  a la temperatura de 727 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:  $CH_4(g) + 2 H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4 H_2(g)$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del  $H_2$  es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcule:

- 6.1. Los moles de cada substancia en el equilibrio y el volumen del recipiente.
- 6.2. El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

#### PREGUNTA 7.

En el laboratorio se mezclan 20,0 mL de una disolución 0,03 M de cloruro de bario y 15 mL de una disolución 0,1 M de sulfato de cinc.

- 7.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule el rendimiento si se obtuvieron 0,10 g de sulfato de bario.
- 7.2. Describa el procedimiento e indique el material que emplearía para separar el precipitado.

#### PREGUNTA 8.

8.1. Haga un esquema indicando el material y los reactivos que se necesitan para construir en el laboratorio una pila que tiene la siguiente notación:  $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq, 1 M) \mid Ag^{+}(aq, 1 M) \mid Ag(s)$  8.2. Escriba las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo e indique sus polaridades. Escriba la reacción iónica global y calcule la fuerza electromotriz de la pila

Datos:  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 1 atm= 101,3 kPa;  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$ 

### **Soluciones**

- 1.1. Nombra los siguientes compuestos y justifica si presentan algún tipo de isomería y de qué tipo: CH<sub>3</sub>-CHOH-COH CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>
- 1.2. Completa las siguientes reacciones, identificando el tipo de reacción y nombrando los compuestos orgánicos que se forman:

 $CH_3$ - $CH_2$ - $COOH + CH_3$ - $CH_2OH \rightarrow ____ + ____$   $CH_4 + Cl_2 \rightarrow ____ + ____$ 

(A.B.A.U. ord. 20)

#### Solución:

CH<sub>3</sub>-CHOH-COH: 2-hidroxipropanal. El carbono 2 es asimétrico (está unido a cuatro grupos distintos: hidrógeno (-H), hidroxilo (-OH), metilo (-CH<sub>3</sub>) y carbonilo (-CHO), por lo que presenta isomería óptica.

Además puede tener isómeros de función como

 $CH_3$ - $CH_2$ -COOH: ácido propanoico  $CH_3$ -COO- $CH_3$ : etanoato de metilo  $CH_2OH$ -CH=CHOH: propeno-1,3-diol.

 $CH_3$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ : hex-3-eno, tiene un doble enlace entre los carbonos 3 y 4, y cada uno de ellos está unido a dos grupos distintos: hidrógeno (-H) y etilo (- $CH_2$ - $CH_3$ ). Existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar *cis* y trans o Z y E.

$$CH_3-CH_2$$
  $H$   $C=C$   
 $H$   $CH_2-CH_3$   $CH_3-CH_2$   $CH_2-CH_3$   
 $(E)$ -Hex-3-eno  $(Z)$ -Hex-3-eno  $cis$ -Hex-3-eno

Además puede tener isómeros de cadena como:

$$CH_3$$
 $CH_3 - C - CH = CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $H_2C - CH_2$ 
 $H_2C - CH_2$ :
 $CH_2$ :
 $CH$ 

También presenta isómeros de posición: CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: hex-1-eno.

#### Solución:

 $CH_3$ - $CH_2$ - $COOH + CH_3$ - $CH_2OH \rightarrow CH_3$ - $CH_2$ -COO- $CH_2$ - $CH_3 + H_2O$  ácido propanoico etanol propanoato de etilo Reacción de esterificación.

 $\begin{array}{cccc} CH_4 + Cl_2 & \longrightarrow & CH_3Cl + HCl \\ Metano & Clorometano \\ CH_3Cl + Cl_2 & \longrightarrow & CH_2Cl_2 + HCl \\ Clorometano & Diclorometano \\ CH_2Cl_2 + Cl_2 & \longrightarrow & CHCl_3 + HCl \\ Diclorometano & CHCl_3 + Cl_2 & \longrightarrow & CCl_4 + HCl \\ \end{array}$ 

Triclorometano Tetracloruro de carbono

- 2.1. **Justifica** si la siguiente afirmación es verdadera o falsa:
  - b) Una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>Cl tiene carácter ácido.

(A.B.A.U. ord. 20)

#### Solución:

b) Al disolverse en agua el cloruro de amonio produce:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Como el ion  $NH_4^+$  procede del hidróxido de amonio  $NH_4OH$  que es una base débil, se comporta como un ácido relativamente fuerte frente al agua

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La concentración de iones oxonio en la disolución aumenta y el pH de la disolución será ácido.

- 2.2. Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 19, 16, 1 y 9, respectivamente.

  Razona que compuestos se formarán entre B y C y entre D y A indicando el tipo de enlace.
  - (A.B.A.U. ord. 20)



Las configuraciones electrónicas de los elementos son:

A (Z = 19):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 

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

C (Z = 1):  $1s^1$ 

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

El elemento B tiende a ganar 2 electrones para alcanzar la configuración del gas noble más próximo.

El elemento C tendría que perder o ganar un electrón. Pero el comportamiento energéticamente más favorable es que comparta su electrón con uno de los electrones desapareados del elemento B.

El elemento B compartirá 2 electrones para completar el cuarto nivel de energía.

La fórmula química del compuesto sería BC<sub>2</sub> y será un compuesto covalente.

El elemento D tiende a ganar 1 electrón para alcanzar la configuración del gas noble más próximo. Formará el ion  $D^-$ .

El elemento A perderá el electrón del cuarto nivel de energía para alcanzar la configuración del gas noble más próximo. Formará el ion A<sup>+</sup>.

La fórmula química del compuesto sería AD y será un compuesto iónico.

- 3.1. Para la reacción en equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^0 < 0$ ; explica razonadamente cómo se desplazará el equilibrio si se añade  $H_2(g)$ .
  - (A.B.A.U. ord. 20)

# Solución:

La constante de equilibrio en función de las concentraciones puede escribirse así:

$$K_{c} = \frac{[\mathrm{NH_{3}}]_{\mathrm{e}}^{2}}{[\mathrm{N_{2}}]_{\mathrm{e}} \cdot [\mathrm{H_{2}}]_{\mathrm{e}}^{3}} = \frac{\frac{n_{\mathrm{e}}^{2}(\mathrm{NH_{3}})}{V^{2}}}{\frac{n_{\mathrm{e}}(\mathrm{N_{2}})}{V} \frac{n_{\mathrm{e}}^{3}(\mathrm{H_{2}})}{V^{3}}} = \frac{n_{\mathrm{e}}^{2}(\mathrm{NH_{3}})}{n_{\mathrm{e}}(\mathrm{N_{2}}) \cdot n_{\mathrm{e}}^{3}(\mathrm{H_{2}})} V^{2}$$

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

a) Si se añade hidrógeno, para que  $K_c$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador  $n_{\rm e}({\rm NH_3})$ , o disminuir la cantidad de nitrógeno en el denominador  $n_{\rm e}({\rm N_2})$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  ${\rm NH_3}$  y menos  ${\rm N_2}$ .

3.2. Empleando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV), razona cuál será la geometría y la polaridad de las moléculas de Bel<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>.



(A.B.A.U. ord. 20)



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  $\pi$ ) 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°.

Molécula de yoduro de berilio: BeI<sub>2</sub>.

El átomo central es el de Be, que tiene dos electrones en la capa de valencia. 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 2p<sub>x</sub>¹.

Los dos electrones desapareados forman dos enlaces, cada uno de ellos con un electrón desapareado de un átomo de yodo, como se ve en el diagrama electrón punto de Lewis: :¡Beː¡;

(La molécula de BeI<sub>2</sub> 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).

Según la TRPECV, la geometría electrónica de 2 pares de electrones es lineal. La molécula es lineal con un ángulo I–Be–I de 180°.

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

Como el yodo es más electronegativo que el Be, existe un momento dipolar  $Be^{\delta_+} \to I^{\delta_-}$ , que se representa por un vector. Pero como ambos enlaces está simétricamente dirigidos en sentidos opuestos,

 $I^{\delta^-} \leftarrow Be^{\delta_+} \rightarrow I^{\delta_-}$ , y el valor del momento dipolar es el mismo, el momento dipolar de la molécula es nulo. La molécula de BeI<sub>2</sub> no es polar.

Molécula de triclorometano: CHCl<sub>3</sub>.

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.

Los cuatro electrones forman enlaces covalentes, tres con los tres átomos de cloro y el otro con el átomo de

hidrógeno, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:

;CI; :CI;Č;H :CI;C: tetraédrica. El átomo de

Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica. El átomo de carbono está en el centro del tetraedro y los tres átomos de cloro en tres vértices y el átomo de hidrógeno en el cuarto vértice.

Debido a la repulsión entre los pares no enlazantes de los átomos de cloro vecinos, el ángulo entre los enlaces C–Cl es mayor que 109,5°, y la forma de molécula es de pirámide achatada. El cloro es más electronegativo que el carbono, por lo que existe un momento dipolar de enlace  $C^{\delta+} \to Cl^{\delta-}$ . El carbono es más electronegativo que el hidrógeno, por lo que existe un momento dipolar de enlace  $H^{\delta+} \to C^{\delta-}$ . La resultante de los momentos dipolares de los enla-



ces  $C^{\delta_+} \to Cl^{\delta_-}$  no se anula, sino que apunta hacia el centro do triángulo formado por los tres cloros, lo que, unido al momento dipolar del enlace  $H^{\delta_+} \to C^{\delta_-}$ , produce un momento dipolar resultante hacia ese mesmo punto, y la molécula es polar.

- 4. Reaccionan 4,0 cm³ de una disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de KMnO₄ con 10,0 cm³ de una disolución de yoduro de potasio en presencia de ácido clorhídrico para dar I₂, cloruro de manganeso(II), cloruro de potasio y agua.

- a) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- b) Calcula la concentración de la disolución de yoduro de potasio.

(A.B.A.U. ord. 20)

**Rta.**: a) 2 (MnO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> + 10 I<sup>-</sup> + 16 H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  2 Mn<sup>2+</sup> + 5 I<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O; 2 KMnO<sub>4</sub>(aq) + 10 KI(aq) + 16 HCl(aq)  $\rightarrow$  5 I<sub>2</sub>(s) + 2 MnCl<sub>2</sub>(aq) + 12 KCl(aq) + 8 H<sub>2</sub>O(l); b) [KI] = 0,200 mol/dm<sup>3</sup>.

Datos Cifras significativas: 3

Concentración da disolución de permanganato de potasio  $[KMnO_4] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ 

Volumen de disolución de permanganato de potasio  $V = 4,00 \, \mathrm{cm^3}$ Volumen de disolución de yoduro de potasio  $V' = 10,0 \, \mathrm{cm^3}$ 

Incógnitas

Concentración de la disolución de yoduro de potasio [KI]

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación:  $2 \text{ I}^- \qquad \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{ e}^- \\ \text{Reducción:} \qquad \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \qquad \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ 

Multiplicando la primera por 5, la segunda por 2 y sumando, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$$2 \text{ MnO}_{4}^{-}(aq) + 10 \text{ I}^{-}(aq) + 16 \text{ H}^{+}(aq) \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+}(aq) + 5 \text{ I}_{2}(aq) + 8 \text{ H}_{2}O(l)$$

Sumando 12 K<sup>+</sup> y 1 6 Cl<sup>-</sup> a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:

$$2 \text{ KMnO}_4(aq) + 10 \text{ KI}(aq) + 16 \text{ HCl}(aq) \rightarrow 5 \text{ I}_2(s) + 2 \text{ Cl}_2(aq) + 12 \text{ KCl}(aq) + 8 \text{ H}_2O(l)$$

b) La cantidad de permanganato de potasio que hay en 4,0 cm³ de disolución es:

$$n=4,00 \text{ cm}^3 \text{ D KMnO}_4 \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0,100 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ KMnO}_4} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$$

La cantidad de yoduro de potasio necesaria para reaccionar con esa cantidad de permanganato de potasio:

$$n'=4,00\cdot10^{-4} \text{ mol KMnO}_4 \frac{10 \text{ mol KI}}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,00200 \text{ mol KI}$$

La concentración de la disolución de yoduro de potasio es:

[KI]=
$$\frac{0,00200 \text{ mol KI}}{10 \text{ cm}^3 \text{ D}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,200 \text{ mol/dm}^3$$

- 5. Sabiendo que  $K_b$  (NH<sub>3</sub>) =1,78·10<sup>-5</sup>, calcula:
  - a) La concentración que debe tener una disolución de amoniaco para que su pH sea 10,6.
  - b) El grado de disociación del amoniaco en la disolución.

(A.B.A.U. ord. 20)

**Rta.:** a)  $[NH_3]_0 = 0.00930 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $\alpha = 4.28 \%$ .

Datos Cifras significativas: 3

pH de la disolución de amoniaco pH = 10,60

#### Datos

#### Cifras significativas: 3

Constante de basicidad del NH<sub>3</sub>

 $K_{\rm b} = 1.78 \cdot 10^{-5}$ 

Producto iónico del agua

 $K_{\rm w} = [{\rm H}^{\scriptscriptstyle +}] \cdot [{\rm OH}^{\scriptscriptstyle -}] = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ 

Incógnitas

Concentración de la disolución de amoniaco

 $[NH_3]_0$ 

Grado de disociación del NH3 en la disolución

α

Otros símbolos

Disolución

Concentración ( $mol/dm^3$ ) de base débil que se disocia x

Cantidad de la substancia X n(X)

Cantidad disociada  $n_{\rm d}$ 

Cantidad inicial  $n_0$ 

Concentración de la substancia X [X]

Ecuaciones

Constante de basicidad de la base:  $B(OH)_b(aq) \rightleftharpoons B^{b+}(aq) + b OH^-(aq)$   $K_b = \frac{\left[B^{b+}\right]_e \cdot \left[OH^-\right]_e^b}{\left[B(OH)_b\right]_e}$ 

 $pH = -\log[H^+]$ 

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

Producto iónico del agua  $K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ 

 $pK_{w} = pH + pOH = 14,00$ 

Grado de disociación  $\alpha = \frac{n_d}{n_o} = \frac{[s]_d}{[s]_o}$ 

#### Solución:

a) A partir del pH podemos calcular el pOH

$$pOH = 14,00 - pH = 14,00 - 10,60 = 3,40$$

y de aquí la concentración de iones hidróxido en el equilibrio.

$$[OH^{-}]_{e} = 10^{-pOH} = 10^{-3.40} = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3}$$

Como el amoniaco es una base débil, se disociará en agua según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Si llamamos  $c_0$  a la concentración de amoniaco antes de disociarse, y x a la concentración de amoniaco que se disocia

		NH <sub>3</sub>	$\rightleftharpoons$	NH <sub>4</sub>	OH-	
[X] <sub>0</sub>	Concentración inicial	$c_0$		0	0	mol/dm³
[X] <sub>d</sub>	Concentración disociada o formada	х		х	х	mol/dm³
[X] <sub>e</sub>	Concentración en el equilibrio	$c_0 - x$		х	3,98·10 <sup>-4</sup>	mol/dm³

queda que:

$$x = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio  $K_b$  es:

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm NH_4^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e}}{[{\rm NH_3}]_{\rm e}} = \frac{(3.98 \cdot 10^{-4})^2}{(c_0 - 3.98 \cdot 10^{-4})} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

Despejando  $c_0$ 

$$c_0 = \frac{(3.98 \cdot 10^{-4})^2}{1.78 \cdot 10^{-5}} + 3.98 \cdot 10^{-4} = 0.00930 \text{ mol/dm}^3$$

b) El grado de disociación  $\alpha$  es:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_0} = \frac{3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{0.00930 \text{ mol/dm}^3} = 0.0428 = 4.28 \%$$

Análisis: El amoniaco es una base débil y está solo parcialmente disociada.

- 6. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de  $CH_4$  y 1,0 mol de  $H_2S$  a la temperatura de 727 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:  $CH_4(g) + 2$   $H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4$   $H_2(g)$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del  $H_2$  es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcula:
  - a) Los moles de cada substancia en el equilibrio y el volumen del recipiente.
  - b) El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

(A.B.A.U. ord. 20)

**Rta.:** a)  $n_e(CH_4) = 1,80 \text{ mol}$ ;  $n_e(H_2S) = 0,60 \text{ mol}$ ;  $n_e(CS_2) = 0,200 \text{ mol}$ ;  $n_e(H_2) = 0,800 \text{ mol}$ ;  $V = 328 \text{ dm}^3$ ; b)  $K_p = 0,0079$ ;  $K_c = 1,2 \cdot 10^{-6}$ .

# Datos Cifras significativas: 3

Temperatura  $T = 727 \,^{\circ}\text{C} = 1000 \,\text{K}$ Cantidad inicial de metano  $n_0(\text{CH}_4) = 2,00 \,\text{mol CH}_4$ Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno  $n_0(\text{H}_2\text{S}) = 1,00 \,\text{mol H}_2\text{S}$ Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio  $p_e(\text{H}_2) = 0,200 \,\text{atm}$ Presión total en el equilibrio  $p_e = 0,850 \,\text{atm}$ 

Incógnitas

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia  $n_{\rm e}({\rm CH_4}), \, n_{\rm e}({\rm H_2S}), \, n_{\rm e}({\rm CS_2}), \, n_{\rm e}({\rm H_2})$ 

Volumen del recipiente VConstante del equilibrio  $K_c$   $K_c$ Constante del equilibrio  $K_p$   $K_p$ 

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ 

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

Constantes del equilibrio:  $a \, \mathbf{A} + b \, \mathbf{B} \rightleftharpoons c \, \mathbf{C} + d \, \mathbf{D}$   $K_{c} = \frac{[\mathbf{C}]_{e}^{c} \cdot [\mathbf{D}]_{e}^{d}}{[\mathbf{A}]_{e}^{a} \cdot [\mathbf{B}]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(\mathbf{C}) \cdot p_{e}^{d}(\mathbf{D})}{p_{e}^{a}(\mathbf{A}) \cdot p_{e}^{b}(\mathbf{B})}$ 

#### Solución:

a) La ecuación química es:

$$CH_4(g) + 2 H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4 H_2(g)$$

Llamando x a la cantidad de metano que reaccionó hasta conseguir el equilibrio podemos escribir

_		CH <sub>4</sub>	$2 H_2S$	$\rightleftharpoons$	CS <sub>2</sub>	4 H <sub>2</sub>	
Cantidad inicial		2,00	1,00		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma		x	2 x		x	4 x	mol
Cantidad en el equilibrio		2,00 - x	1,00 - 2 x		x	4 x	mol

En el equilibrio habrá en total:

$$n_e = (2.00 - x) + (1.00 - 2 x) + x + 4 x = 3.00 + 2 x$$

De la presión parcial del hidrógeno podemos deducir:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{e}(H_{2}) = \frac{p_{e}(H_{2}) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,200 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,00244 \cdot V \text{ mol } H_{2}$$

$$4 \times = 0.0244 \cdot V$$

De la presión total podemos deducir:

$$n_{\rm e} = \frac{p_{\rm e} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0.850 \text{ atm} \cdot V}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0.0104 \cdot V \text{ mol}$$

$$3.00 + 2 x = 0.104 \cdot V$$

Del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,

$$4 x = 0.00244 \cdot V 3.00 + 2 x = 0.0104 \cdot V$$

deducimos el volumen V del recipiente y la cantidad x de metano que reaccionó hasta conseguir el equilibrio.

$$\frac{3,00+2x}{4x} = \frac{0,0104 \cdot V}{0,00244 \cdot V} = 4,25$$
$$3,00+2 \ x = 17,0 \ x$$
$$x = 0,200 \ \text{mol}$$
$$V = 328 \ \text{dm}^3$$

Las cantidades de las substancias en el equilibrio son:

$$n_{\rm e}({\rm CH_4}) = 2,00 - x = 2,00 - 0,200 = 1,80 \; {\rm mol} \; {\rm CH_4}$$
  
 $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 1,00 - 2 \; x = 1,00 - 2 \cdot 0,200 = 0,60 \; {\rm mol} \; {\rm H_2S}$   
 $n_{\rm e}({\rm CS_2}) = x = 0,200 \; {\rm mol} \; {\rm CS_2}$   
 $n_{\rm e}({\rm H_2}) = 4 \cdot x = 0,800 \; {\rm mol} \; {\rm H_2}$ 

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_{c} = \frac{\left[\text{CS}_{2}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}_{2}\right]_{e}^{4}}{\left[\text{CH}_{4}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}_{2}\text{S}\right]_{e}^{2}} = \frac{\frac{n_{e}(\text{CS}_{2}) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2})}{V}\right)^{4}}{V} \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2}\text{S})}{V}\right)^{2}}{\frac{n_{e}(\text{CH}_{4}) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2}\text{S})}{V}\right)^{2}}{N_{e}(\text{CH}_{4}) \cdot n_{e}^{2}(\text{H}_{2}\text{S})} \cdot \frac{1}{V^{2}} = \frac{0,200 \cdot 0,800^{4}}{1,80 \cdot 0,60^{2}} \cdot \frac{1}{328^{2}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$
(concentraciones en mol/dm³)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_{p} = \frac{p_{e}(CS_{2}) \cdot p_{e}^{4}(H_{2})}{p_{e}(CH_{4}) \cdot p_{e}^{2}(H_{2}S)} = \frac{[CS_{2}]_{e} \cdot R \cdot T \cdot ([H_{2}]_{e} \cdot R \cdot T)^{4}}{[CH_{4}]_{e} \cdot R \cdot T \cdot ([H_{2}S]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}} = \frac{[CS_{2}]_{e} \cdot ([H_{2}]_{e})^{4}}{[CH_{4}]_{e} \cdot ([H_{2}S]_{e})^{2}} \cdot (R \cdot T)^{2} = K_{c} \cdot (R \cdot T)^{2}$$

$$K_{p} = 1, 2 \cdot 10^{-6} \cdot (0,082 \cdot 1000)^{2} = 0,0079 \text{ (presiones en atm)}$$

- 7. En el laboratorio se mezclan 20,0 cm³ de una disolución de concentración 0,03 mol/dm³ de cloruro de bario y 15 cm³ de una disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de sulfato de cinc.
  - a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcula el rendimiento si se obtuvieron 0,10 g de sulfato de bario.
  - b) Describe el procedimiento e indica el material que emplearía para separar el precipitado.

(A.B.A.U. ord. 20)

Rta.: rendimiento del 71 %.

Solución:

a) La reacción de precipitación es:

$$BaCl_2(aq) + ZnSO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + ZnCl_2(aq)$$

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

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

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 cinc.

Cantidades iniciales de los reactivos:

$$n_0(\text{BaCl}_2) = 20 \text{ cm}^3 \text{ D} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0,030 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol BaCl}_2$$

$$n_0(\text{ZnSO}_4) = 15 \text{ cm}^3 \text{ D} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{0,10 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol ZnSO}_4$$

Como reaccionan mol a mol, la cantidad de sulfato de cinc necesaria para reaccionar con el cloruro de bario es

$$n(\text{ZnSO}_4) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol ZnSO}_4$$

Cómo hay 1,5·10<sup>-3</sup> mol, más que el necesario, el reactivo limitante es el cloruro de bario. La masa teórica de precipitado sería:

$$m=6.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol BaCl}_2 \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{1 \text{ mol BaCl}_2} \frac{233 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ mol BaSO}_4} = 0.14 \text{ g BaSO}_4$$

El rendimiento se obtiene dividiendo la masa obtenida entre la calculada y se expresa el resultado en tanto por ciento. Como solo se obtuvieron 0,10 g, el rendimiento es:

$$rto. = \frac{0.10 \text{ g obtidos}}{0.14 \text{ g máximo}} = 0.71 = 71 \%$$

## 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 late-de vacío ral 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.

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

- a) Haz un esquema indicando el material y los reactivos que se necesitan para construir en el labora-8. torio una pila que tiene la siguiente notación: Cu(s) | Cu<sup>2+</sup>(aq, 1 M) || Ag<sup>+</sup> (aq, 1 M) | Ag(s)
  - b) Escribe las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo e indica sus polaridades. Escribe la reacción iónica global y calcula la fuerza electromotriz de la pila.

Datos:  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$ .

(A.B.A.U. ord. 20)

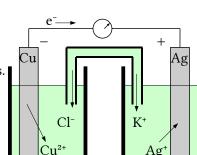
büchner

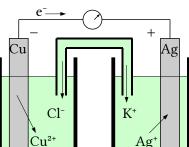
kitasato

**Rta.:**  $E^{\circ} = 0.46 \text{ V}.$ 

#### 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 cobre y plata pulidas, disoluciones de nitrato de cobre(II), de concentración 1 mol/dm³, y nitrato de plata(II), 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 cobre(II) y un electrodo de cobre metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de plata(II) y un electrodo de plata metálico.

Los dos electrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir la f.e.m. de la pila. El sentido de circulación de los electrones será desde el polo negativo (ánodo Cu) hacia el polo positivo (cátodo Ag) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica. Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en U, cables con pinzas, voltímetro.

Reactivos: láminas de cobre y plata pulidas, disoluciones de nitrato de plata de concentración 1 mol/dm³ y sulfato de cobre(II) de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para el puente salino.

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

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

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0.46) < 0$$

Cuestiones y problemas de las <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> u <u>OpenOffice</u> del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión <a href="CLC09">CLC09</a> de Charles Lalanne-Cassou.

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de *traducindote*, de Óscar Hermida López.

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

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

Actualizado: 19/07/23