

# Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade Convocatoria ordinaria 2023

Código: 24

# **QUÍMICA**

El examen consta de 8 preguntas, 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, solo se corregirán las 5 primeras respondidas.

# PREGUNTA 1.

- 1.1. Aplicando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) deduzca razonadamente la geometría electrónica y molecular de la molécula de tricloruro de fósforo, indicando cual sería el valor aproximado del ángulo de enlace.
- **1.2.** Sabiendo que la geometría electrónica en la molécula de SiF₄ es tetraédrica, discuta **razonadamente** qué tipo de orbitales híbridos emplearía el átomo de silicio para formar los enlaces correspondientes, cómo se forman dichos orbitales híbridos y la distribución de electrones en estos.

#### PREGUNTA 2.

- 2.1. Razone si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: «el cloruro de potasio en estado sólido no conduce la electricidad, pero sí es un buen conductor cuando está disuelto en agua»
- 2.2. La ecuación de velocidad de una reacción es  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ : indique el orden de reacción con respecto a cada reactivo y justifique si al duplicar las concentraciones de A y de B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

# PREGUNTA 3.

- 3.1. Justifique si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: «el CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> reacciona con HCl para dar un compuesto que no presenta isomería óptica»
- 3.2. Escriba las fórmulas semidesarrolladas y nombre los isómeros geométricos del 2,3-dibromobut-2-eno.

# PREGUNTA 4.

Dada la siguiente reacción:  $HCl(ac) + K_2Cr_2O_7(ac) + NaNO_2(ac) \rightarrow NaNO_3(ac) + CrCl_3(ac) + KCl(ac) + H_2O(I)$ 

- 4.1. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- 4.2. Calcule el volumen de dicromato de potasio 2,0 M necesario para oxidar 20 g de nitrito de sodio.

# PREGUNTA 5.

Una disolución 0,03 M de amoníaco está disociada en un 2,42 %. Calcule:

- 5.1. El valor de la constante  $K_b$  del amoníaco.
- 5.2. El pH de la disolución y el valor de la constante  $K_a$  del ácido conjugado.

#### PREGUNTA 6.

En un reactor de 5 L se introducen 15,3 g de  $CS_2$  y 0,82 g de  $H_2$ . Al elevar la temperatura hasta 300 oC se alcanza el siguiente equilibrio:  $CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2S(g) + CH_4(g)$ , donde la concentración de metano en equilibrio es de 0,01 mol/L.

- 6.1. Calcule las concentraciones molares de las especies CS<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>S(g) en el equilibrio.
- 6.2. Determine el valor de  $K_c$  y discuta razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de  $CS_2(g)$  manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

### PREGUNTA 7.

- 7.1. Justifique qué reacción tendrá lugar en una pila galvánica formada por un electrodo de cobre y otro de cadmio en condiciones estándar, indicando las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. Calcule la fuerza electromotriz de la pila en estas condiciones.
- 7.2. Haga un esquema del montaje de la pila en el laboratorio, detallando el material y los reactivos necesarios y señalando el sentido de circulación de los electrones.

### PREGUNTA 8.

Para neutralizar 150 mL de una disolución de ácido nítrico 0,010 M se gastaron 15 mL de una disolución de hidróxido de calcio de concentración desconocida.

- 8.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule la molaridad de la disolución del hidróxido de calcio.
- 8.2. Indique el material que emplearía y explique el procedimiento experimental para realizar la valoración. Datos: R = 8.31 J/(K·mol) = 0.082 atm·L/(K·mol); 1 atm = 101,3 kPa;  $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$ .

 $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}; E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}.$ 

# **Soluciones**

- a) Aplicando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) deduzca razonadamente la geometría electrónica y molecular de la molécula de tricloruro de fósforo, indicando cual sería el valor aproximado del ángulo de enlace.
  - b) Sabiendo que la geometría electrónica en la molécula de SiF<sub>4</sub> es tetraédrica, discuta razonadamente qué tipo de orbitales híbridos emplearía el átomo de silicio para formar los enlaces correspondientes, cómo se forman dichos orbitales híbridos y la distribución de electrones en estos.

(A.B.A.U. ord. 23)

#### Solución:

a) Molécula de tricloruro de fósforo: PCl<sub>3</sub>.

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°.

El átomo central es el de fósforo, que tiene 5 electrones en su capa de valencia. La configuración electrónica del átomo de fósforo (Z = 15) en el estado fundamental es: [Ne]  $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ . Tres de estos electrones forman enlaces covalentes con los tres átomos de cloro, mientras que los otros dos per-:CI:P:CI: manecen como un par solitario no enlazante, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis: Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica.

La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). El átomo de fósforo está en el centro del tetraedro y los tres átomos de cloro se disponen en tres vértices, pero en el cuarto vértice hay un par no enlazante que no «se ve». La forma de la molécula del PCl<sub>3</sub> es piramidal achatada.

Como el par no enlazante está más cerca del átomo de fósforo que los pares enlazantes, la repulsión entre el parno enlazante y los pares enlazantes es mayor que entre los pares enlazantes entre sí, y hará que los átomos de cloro se acerquen un poco. El ángulo de enlace Cl-P-Cl sería algo menor que 109,5°.

(Según la Wikipedia el ángulo en la molécula del PCl<sub>3</sub> es de 100°).

### b) Molécula de fluoruro de silicio: SiF<sub>4</sub>.

La geometría electrónica de la molécula de SiF<sub>4</sub> es tetraédrica, lo que implica que el átomo de silicio utiliza orbitales híbridos sp³ para formar los enlaces con el flúor.

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 es 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°.

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

• 3 orbitales sp², formados por la hibridación del orbital s y dos orbitales p. Están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, formando ángulos de 120°.

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

• 4 orbitales sp³, formados por la hibridación del orbital s y os tres orbitales p. Están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, formando ángulos de 109,5°.



La configuración electrónica del átomo de silicio (Z=14) en el estado fundamental es [Ne]  $3s^2 3p_x^1 3p_y^1$ , pero tiene la posibilidad de poder unirse con cuatro átomos de flúor. Para ello tiene que separar, («desaparear») los dos electrones 3s, elevando uno de ellos al orbital vacío 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 silicio excitado es [Ne] 3s¹ 3px¹ 3px¹ 3px¹ 3px².

Cuando se hibrida, se forman 4 orbitales sp³, cada uno de los cuales contiene un electrón desapareado. Cada uno de estos orbitales híbridos se superpone con un orbital 2p de un átomo de flúor para formar el enlace  $\sigma$  que contendrá dos electrones, uno de cada átomo.

2.1 Razone si la siguiente afirmación es verdadera o falsa:

El cloruro de potasio en estado sólido no conduce la electricidad, pero sí es un buen conductor cuando está disuelto en agua.

(A.B.A.U. ord. 23)

#### Solución:

Verdadera.

El cloruro de potasio (KCl) es un composto iónico. En estado sólido no conduce la electricidad porque sus iones están fijos en la estructura cristalina y no pueden moverse libremente.

Cuando el KCl se disuelve en agua, se disocia en iones potasio (K<sup>+</sup>) y iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) que pueden moverse libremente en la disolución. Estos iones son cargas móviles que permiten la conducción de la electricidad, por lo que el KCl disuelto en agua es un bueno conductor eléctrico.

2.2 La ecuación de velocidad de una reacción es  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ : indique el orden de reacción con respecto a cada reactivo y justifique si al duplicar las concentraciones de A y de B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

(A.B.A.U. ord. 23)

# Solución:

El orden de reacción con respecto a cada reactivo indica como varía la velocidad de la reacción cuando varía la concentración de ese reactivo. En este caso, la ecuación de la velocidad es

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

El orden de reacción con respecto a A es 2 y el orden de reacción con respecto a B es 1. Se duplicamos las concentraciones de A y de B, en igualdad de condiciones, la velocidad de la reacción será

$$v' = k \cdot (2[A])^2 \cdot (2[B]) = k \cdot 4[A]^2 \cdot 2[B] = 8(k \cdot [A]^2 \cdot [B]) = 8 v.$$

Por lo tanto, al duplicar las concentraciones de A y de B, la velocidad de la reacción será ocho veces mayor.

3. a) Justifica si la siguiente afirmación es verdadera o falsa:

8

El CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> reacciona con HCl para dar un compuesto que no presenta isomería óptica. b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombra los isómeros geométricos del 2,3-dibromobut-2-eno.

(A.B.A.U. ord. 23)

# Solución:

a) Falsa.

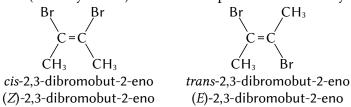
El compuesto CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> es el 2-buteno, que puede reaccionar con HCl para dar 2-clorobutano (CH<sub>3</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) siguiendo la regla de Markovnikov. Se trata de una reacción de adición.

$$CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CH_3 + HCI \rightarrow CH_3 - \overset{\mid}{C} - CH_2 - CH_3$$

$$H$$

El 2-clorobutano presenta isomería óptica porque el carbono 2 es un carbono asimétrico (quiral). Está unido a cuatro sustituyentes diferentes: metilo  $(CH_3-)$ , hidrógeno (H-), cloro (CI-) y etilo  $(CH_3-CH_2-)$ . Tiene dos isómeros ópticos que son imágenes especulares, llamados enantiómeros.

b) El 2,3-dibromobut-2-eno tiene isomería geométrica porque cada uno de los carbonos del doble enlace está unidos a grupos diferentes (bromo y metilo). Sus isómeros pueden llamarse *cis* y *trans* o *Z* y *E*.



4. Dada la siguiente reacción:

 $HCl(ac) + K_2Cr_2O_7(ac) + NaNO_2(ac) \rightarrow NaNO_3(ac) + CrCl_3(ac) + KCl(ac) + H_2O(l)$ .

- a) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- b) Calcula el volumen de dicromato de potasio de concentración 2,0 mol/dm³ necesario para oxidar 20 g de nitrito de sodio.

(A.B.A.U. ord. 23)

Rta.: 
$$3 (NO_2)^- + (Cr_2O_7)^{2-} + 8 H^+ \rightarrow 3 (NO_3)^- + 2 Cr^{3+} + 4 H_2O;$$
  
 $3 NaNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8 HCl \rightarrow 3 NaNO_3 + 2 CrCl_3 + 2 KCl + 4 H_2O; b) V = 48,3 cm^3 (D)$ 

Datos Cifras significativas: 3

Concentración de la disolución de dicromato de potasio  $[K_2Cr_2O_7] = 2,00 \text{ mol/dm}^3$ 

Masa de nitrito de sodio  $m = 20,0 \text{ g NaNO}_2$ 

Masa molar de nitrito de sodio  $M(NaNO_2) = 69,0 \text{ g/mol}$ 

Incógnitas

Volumen de disolución de dicromato de potasio V

Otros símbolos

Cantidad de substancia (número de moles)

# Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación:  $(NO_2)^- + H_2O - 2 e^- \longrightarrow (NO_3)^- + 2 H^+$ 

Reducción:  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ 

Multiplicando la primera por 3 y sumando, se obtiene a reacción iónica ajustada:

$$3 (NO_2)^-(aq) + (Cr_2O_7)^{2-}(aq) + 8 H^+(aq) \rightarrow 3 (NO_3)^-(aq) + 2 Cr^{3+}(aq) + 4 H_2O(l)$$

Para obtener la ecuación global, se suma la cada lado 3 Na<sup>+</sup>, 2 K<sup>+</sup> y 8 Cl<sup>-</sup>. Combinando los iones en los compuestos, queda:

$$3 \text{ NaNO}_2(aq) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(aq) + 8 \text{ HCl}(aq) \rightarrow 3 \text{ NaNO}_3(aq) + 2 \text{ CrCl}_3(aq) + 2 \text{ KCl}(aq) + 4 \text{ H}_2\text{O}(1)$$

b) La cantidad de nitrito de sodio que hay en 20,0 g es:

$$n = 20.0 \text{ g NaNO}_2 \cdot 1 \text{ mol} / 69.0 \text{ g NaNO}_2 = 0.290 \text{ mol NaNO}_2$$

Cada mol de dicromato de potasio contiene un mol de ión dicromato.

$$K_2Cr_2O_7(aq) \rightarrow (Cr_2O_7)^{2-}(aq) + 2 K^+(aq)$$

Cada mol de nitrito de sodio contiene un mol de ión nitrito.

$$NaNO_2(aq) \rightarrow (NO_2)^-(aq) + Na^+(aq)$$

La cantidad necesaria de dicromato de potasio es:

$$n=0,290 \text{ mol NaNO}_2 \frac{1 \text{ mol NO}_2^-}{1 \text{ mol NaNO}_2} \frac{1 \text{ mol Cr}_2 \text{O}_7^{2-}}{3 \text{ mol NO}_2^-} \frac{1 \text{ mol K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7}{1 \text{ mol Cr}_2 \text{O}_7^{2-}} = 0,096 \text{ 6mol K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$$

El volumen de disolución de dicromato de potasio de concentración 2,0 mol/dm³ que contiene esa cantidad es:

$$V = 0,096 \text{ 6mol } K_2Cr_2O_7 \frac{1 \text{ dm}^3 D K_2Cr_2O_7}{2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 0,048 \text{ 3dm}^3 = 48,3 \text{ dm}^3(D) K_2Cr_2O_7$$

- 5. Una disolución de amoníaco de concentración 0,03 mol/dm³ está disociada en un 2,42 %. Calcula:
  - a) El valor de la constante  $K_b$  del amoníaco.
  - b) El pH de la disolución y el valor de la constante  $K_a$  del ácido conjugado.

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.**: a)  $K_b = 1.80 \cdot 10^{-5}$ ; b) pH = 10.86;  $K_a = 5.55 \cdot 10^{-10}$ 

Datos	Cifras significativas: 3
Concentración de la disolución de amoniaco	$[NH_3]_0 = 0.0300 \text{ mol/dm}^3$
Grado de ionización del NH₃ en la disolución	$\alpha$ = 2,42 % = 0,0242
Producto iónico del agua	$K_{\rm w} = 1,00 \cdot 10^{-14}$
Incógnitas	
Constante de basicidad del NH₃	$K_{\mathtt{b}}$
pH de la disolución	pН
Constante del ácido conjugado	$K_{ m a}$
Otros símbolos	
Disolución	D
0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	

Disolución	D
Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia	x
Cantidad de la substancia X	n(X)
Cantidad disociada	$n_{ m d}$
Cantidad inicial	$n_0$
Concentración de la substancia X	[X]

# **Ecuaciones**

Constante de basicidad de la base: B(OH) <sub>b</sub> (aq) $\rightleftharpoons$ B <sup>b+</sup> (aq) + $b$ OH <sup>-</sup> (aq)	$K_{b} = \frac{[B^{0+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e}^{b}}{[B(OH)_{b}]_{e}}$
pH	$pH = -log[H^+]$
pOH	$pOH = -log[OH^{-}]$
Producto iónico del agua	$K_{\rm w} = [{\rm H^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e} = 1,00 \cdot 10^{-14}$ ${\rm p}K_{\rm w} = {\rm pH} + {\rm pOH} = 14,00$
Grado de disociación	$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm 0}} = \frac{[s]_{\rm d}}{[s]_{\rm 0}}$

# Solución:

a) Como el amoniaco es una base débil, disociarase en agua segundo la ecuación:

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

El grado de disociación  $\alpha$  es:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_0}$$

Del grado de ionización se calcula la concentración de amoniaco disociado:

$$[NH_3]_d = \alpha \cdot [NH_3]_0 = 0.0242 \cdot 0.0300 \text{ mol/dm}^3 = 7.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La concentración del amoniaco en el equilibrio es:

$$[NH_3]_e = [NH_3]_0 - [NH_3]_d = 0,0300 \text{ mol/dm}^3 - 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 0,0293 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio  $K_b$  es:

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm NH_4^+}]_{\rm e} \cdot [{\rm OH^-}]_{\rm e}}{[{\rm NH_2}]_{\rm e}} = \frac{7,26 \cdot 10^{-4} \cdot 7,26 \cdot 10^{-4}}{0.029 \text{ 3}} = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

b) De la estequiometría de la reacción, se puede calcular la concentración de iones amonio e hidróxido.

$$[OH^{-}]_{e} = [NH_{4}^{+}]_{e} = [NH_{3}]_{d} = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3}$$

La concentración de iones hidrógeno se calcula del producto iónico del agua:

$$[H^{+}]_{e} = \frac{K_{w}}{[OH^{-}]_{e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{7,26 \cdot 10^{-4}} = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^{3}$$

El pH valdrá:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.38 \cdot 10^{-11}) = 10.86$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el amoniaco fuera una base fuerte, el pH de una disolución de concentración  $0.03 \, \text{mol/dm}^3 \, \text{sería} \, \text{pH} \approx 14 + \log \, 0.03 = 12.5$ . Una base débil tendrá un pH menos básico, más próximo a 7.

b) El ácido conjugado del amoniaco es el ión amonio, que es un ácido porque en disolución acuosa cedería hidrogeniones al agua:

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez del ácido conjugado del amoniaco es:

$$K_{a} = \frac{\left[NH_{3}\right]_{e} \cdot \left[H^{+}\right]_{e}}{\left[NH_{4}^{+}\right]_{e}}$$

Si se multiplica la constante de basicidad del amoniaco por la constante de acidez de su ácido conjugado se obtiene la constante de ionización del agua que valle  $K_{\rm w}=1\cdot10^{-14}$ .

$$K_{b} \cdot K_{a} = \frac{[NH_{4}^{+}]_{e} \cdot [OH^{-}]_{e}}{[NH_{3}]_{e}} \cdot \frac{[NH_{3}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e}}{[NH_{4}^{+}]_{e}} = [OH^{-}]_{e} \cdot [H^{+}]_{e} = K_{w}$$

Despejando la constante de acidez, se obtiene su valor:

$$K_{\rm a} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm b}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-15}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

- 6. En un reactor de 5 dm³ se introducen 15,3 g de  $CS_2$  y 0,82 g de  $H_2$ . Al elevar la temperatura hasta 300 °C se alcanza el siguiente equilibrio:  $CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2S(g) + CH_4(g)$ , donde la concentración de metano en equilibrio es de 0,01 mol/dm³.
  - a) Calcula las concentraciones molares de las especies  $CS_2(g)$ ,  $H_2(g)$  y  $H_2S(g)$  en el equilibrio.
  - b) Determina el valor de  $K_c$  y discute razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de  $CS_2(g)$  manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

Dato:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:** a)  $[CS_2] = 0.0302$ ;  $[H_2] = 0.0413$ ;  $[H_2S] = 0.0200 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_c = 45.3$ ; hacia la derecha.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: Volumen  $V = 5.00 \text{ dm}^3$ 

#### Datos

# Cifras significativas: 3

Temperatura  $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C} = 573 \text{ K}$ 

Masa inicial: disulfuro de carbono  $m_0(CS_2) = 15.3 \text{ g}$ 

hidrógeno  $m_0(\mathrm{H_2}) = 0.820 \mathrm{g}$ 

Concentración de metano en el equilibrio  $[CH_4]_e = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$ 

Masa molar: disulfuro de carbono  $M(CS_2) = 76.1 \text{ g/mol}$ 

hidrógeno  $M(H_2) = 2,02 \text{ g/mol}$ 

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

# Incógnitas

Concentración molar de cada especie en el equilibrio [CS<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [H<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [H<sub>2</sub>S]<sub>e</sub>

Constante de equilibrio de las concentraciones  $K_c$ 

### Otros símbolos

Concentración de una especie X [X]

Cantidad de la substancia X en el equilibrio  $n_{\rm e}({\rm X})$ 

#### **Ecuaciones**

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

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

Constante do equilibrio:  $a + b = c + d = C + d = K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^a \cdot \left[B\right]_e^b}$ 

#### Solución:

a) Las cantidades iniciales de CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> son:

$$n_0(\text{CS}_2) = \frac{15.3 \text{ g}}{76.1 \text{ g/mol}} = 0.201 \text{ mol CS}_2$$

$$n_0(H_2) = \frac{0.820 \text{ g}}{2.02 \text{ g/mol}} = 0.407 \text{ mol } H_2$$

Si en el equilibrio hay 0,0100 mol/dm³ de CH<sub>4</sub>, la cantidad de este que se formó fue:

$$n_e(CH_4) = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0500 \text{ mol}$$

Se hace una tabla con las cantidades de cada gas y, de la estequiometría de la reacción, se calculan las restantes cantidades en el equilibrio.

		CS <sub>2</sub>	4 H <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	2 H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	0,201	0,407		0	0	mol
Cantidad que reacciona	$n_{\rm r}$	0,0500	0,200	$\rightarrow$	0,100	0,0500	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\rm e}$	0,201 - 0,0500 = 0,151	0,407 - 0,200 = 0,207		0,100	0,0500	mol

Las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[CS_2]_e = 00,151 \text{ mol } CS_2/5,00 \text{ dm}^3 = 0,0302 \text{ mol } / \text{ dm}^3$$

$$[H_2]_e = 0.207 \text{ mol} / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0413 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[H_2S]_e = 0.100 \text{ mol} / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0200 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_{c} = \frac{\left[H_{2}S\right]_{e}^{2} \cdot \left[CH_{4}\right]_{e}}{\left[CS_{2}\right]_{e} \cdot \left[H_{2}\right]_{e}^{4}} = \frac{\left(0,020\right)^{2} \cdot 0,010}{0,030} \cdot \frac{0}{2\left(0,041\right)^{3}} = 45,3 = 0,016 \quad \text{$\epsilon$ (concentraciones en mol/dm³)}$$

Según el principio de Lee Chatelier, si añadimos más  $CS_2$  al sistema en equilibrio manteniendo el volumen y la temperatura constantes, el sistema se reajustará para minimizar el efecto de esta perturbación. En este caso, se consumirá más  $CS_2$  y  $H_2$  para formar más  $H_2S$  y  $CH_4$  hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de  $CS_2$  y  $H_2$  disminuirán mientras que las concentraciones de  $H_2S$  y  $CH_4$  aumentarán.

- 7. a) Justifica qué reacción tendrá lugar en una pila galvánica formada por un electrodo de cobre y otro de cadmio en condiciones estándar, indicando las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. Calcula la fuerza electromotriz de la pila en estas condiciones.
  - b) Haz un esquema del montaje de la pila en el laboratorio, detallando el material y los reactivos necesarios y señalando el sentido de circulación de los electrones.

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:** a)  $E^{\circ} = +0.74 \text{ V}$ 

# Solución:

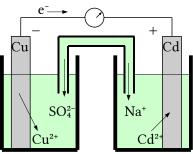
a) En una pila galvánica formada por un electrodo de cobre y otro de cadmio en condiciones estándar, la reacción que tendrá lugar es la oxidación del cadmio y la reducción del ión cobre(II).

Reducción:  $Cu^{2+}(ac) + 2 e^{-}$   $\rightarrow Cu(s)$   $E^{\circ} = 0,34 \text{ V}$  (Cátodo +) Oxidación: Cd(s)  $\rightarrow Cd^{2+}(ac) + 2 e^{-}$   $E^{\circ} = 0,40 \text{ V}$  (Ánodo -) Reacción global:  $Cu^{2+}(ac) + Cd(s)$   $\rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(ac)$   $E^{\circ} = 0,74 \text{ V}$ 

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:

$$\Delta G = -z F E = -2 \cdot F \cdot (0.74) < 0$$

b) Material: Dos vasos de precipitados de 100 cm³, un tubo de vidrio en forma de U, un voltímetro de corriente continua, cables y pinzas metálicas. Reactivos: láminas de cobre y cadmio pulidas, disoluciones de nitrato de cobre(II), de concentración 1 mol/dm³, y nitrato de cadmio, de concentración 1 mol/dm³. Disolución de cloruro de potasio para el puente salino. El montaje de la pila en el laboratorio consistiría en dos recipientes, por ejemplo dos vasos de precipitados, conectados por un puente salino. Un recipiente contendría una disolución de nitrato de cobre(II) y un electrodo de cobre metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de cadmio y un electrodo de cadmio metálico.



Los dos electrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir la f.e.m. de la pila. El sentido de circulación de los electrones será desde el polo negativo (ánodo Cd) hacia el polo positivo (cátodo Cu) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

- 8. Para neutralizar 150 cm³ de una disolución de ácido nítrico de concentración 0,010 mol/dm³ se gastaron 15 cm³ de una disolución de hidróxido de calcio de concentración desconocida.
  - a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcule la concentración molar de la disolución del hidróxido de calcio.
  - b) Indica el material que emplearía y explica el procedimiento experimental para realizar la valoración.

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:**  $[Ca(OH)_2] = 0.050 \text{ mol/dm}^3 (D).$ 

### Solución:

a) La reacción ajustada es:

$$2 \text{ HNO}_3(ac) + \text{Ca}(OH)_2(ac) \rightarrow \text{Ca}(NO_3)_2(ac) + 2 \text{ H}_2O(I)$$

Cálculos previos a la valoración: Los moles de hidróxido de calcio necesarios para neutralizar 150 cm³ de ácido nítrico de concentración 0,010 mol/dm³ son:

$$n=150 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3 \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol HNO}_3} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D Ca}(\text{OH})_2$$

La concentración molar de la disolución del hidróxido de calcio será:

$$[Ca(OH)_2] = \frac{7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol D } Ca(OH)_2}{15 \text{ cm}^3 \text{ D}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,050 \text{ mol Ca}(OH)_2/\text{cm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 150 cm³ de disolución de ácido nítrico y se vierten en un matraz erlenmeyer de 25 0 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución permanecerá incolora. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de hidróxido de calcio, de concentración desconocida, por encima del cero. Se abre la llave hasta que el pico de la bureta esté lleno y el nivel en cero. Se dejan caer unos 12 cm³ sobre el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de hidróxido de calcio 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 hidróxido de calcio gastado (p. ej. 15,2 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con hidróxido de calcio hasta el cero. Se miden otros 150 cm³ de ácido nítrico 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. 14,5 cm³). Ahora se deja caer la disolución de hidróxido de calcio 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 (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 200 cm³ con aspirador, matraz erlenme-yer (1) de 25 0 cm³, disolución de fenolftaleína.

Cuestiones y problemas de las <u>Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad</u> (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

Respuestas y composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algunos cálculos se hicieron con una hoja de cálculo de LibreOffice 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: 19/07/23