

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade XULLO 2019

Código: 24

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

- 1. Dados los elementos Na, C, Si y Ne, y justificando las respuestas:
 - 1.1. Indique el número de electrones desapareados que presenta cada uno en el estado fundamental.
 - 1.2. Ordénelos de menor a mayor primer potencial de ionización.
- 2.1. Dada la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^0 < 0$, razone como influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.
 - 2.2. Nombre cada monómero, emparéjelo con el polímero al que da lugar y cite un ejemplo de un uso doméstico y/o industrial de cada uno de ellos.

CH₂=CH₂ CH₂=CHCl policloruro de vinilo poliestireno polietileno

- 3. 100 g de NaBr se tratan con ácido nítrico concentrado de densidad 1,39 g/mL y riqueza 70 % en masa, hasta reacción completa. Sabiendo que los productos de la reacción son Br₂, NO₂, NaNO₃ y agua:
 - 3.1. Ajuste las semirreacciones que tienen lugar por el método del ion-electrón, la ecuación iónica y molecular.
 - 3.2. Calcule el volumen de ácido nítrico consumido.
- 4.1. Determine la solubilidad en agua del cloruro de plata a 25 °C, expresada en g·L⁻¹, si su K_{ps} es 1,7·10⁻¹⁰ a dicha temperatura.
 - 4.2. Determine la solubilidad del cloruro de plata en una disolución 0,5 M de cloruro de calcio, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.
- 5. 15,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida se neutralizan con 20,0 mL de una disolución de hidróxido de potasio 0,10 M:
 - 5.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule la concentración molar de la disolución del ácido.
 - 5.2. Describa los pasos a seguir en el laboratorio para realizar la valoración anterior, nombrando el material y el indicador empleados.

OPCIÓN B

- 1. El flúor y el oxígeno reaccionan entre sí formando difluoruro de oxígeno (OF2). Indique razonadamente:
 - 1.1. La estructura de Lewis y el tipo de enlace que existirá en la molécula.
 - 1.2. La disposición de los pares electrónicos, la geometría molecular, el valor previsible del ángulo de enlace y si es polar o apolar.
- 2.1. Escriba la fórmula semidesarrollada y justifique si alguno de los siguientes compuestos presenta isomería cis-trans: (a) 1,1-dicloroetano (b) 1,1-dicloroeteno (c) 1,2-dicloroetano (d) 1,2-dicloroeteno 2.2. Para las sales NaCl y NH₄NO₃:
 - 2.2.1. Escriba las ecuaciones químicas de su disociación en agua.
 - 2.2.2. Razone si las disoluciones obtenidas serán ácidas, básicas o neutras.
- 3. 1,12 L de HCN gas, medidos a 0 °C y 1 atm, se disuelven en agua obteniéndose 2 L de disolución, calcule:
 - 3.1. La concentración de todas las especies presentes en la disolución.
 - 3.2. El valor del pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.
- 4.1. Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones Cu²+ 0,1 M. Calcule el tiempo que tiene que transcurrir para que se deposite todo el cobre metálico de la disolución.
 - 4.2. En un matraz de 1,5 L, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. Parte del N_2O_4 se disocia según la reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcule el porcentaje de N_2O_4 disociado.
- 5. En el laboratorio se construye la pila en condiciones estándar: Cu(s) | Cu²⁺(ac, 1 M) || Ag⁺(ac, 1 M) | Ag(s) 5.1. Haga un dibujo del montaje, indicando el material y los reactivos necesarios.
 - 5.2. Escriba las semirreacciones de reducción y oxidación, la reacción iónica global de la pila y calcule el potencial de la misma en condiciones estándar.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; 1 F = 96500 C; $K_a(\text{HCN}) = 5,8 \cdot 10^{-10}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

Soluciones

OPCIÓN A

1. Dados los elementos Na, C, Si y Ne, y justificando las respuestas:

- a) Indica el número de electrones desapareados que presenta cada uno en el estado fundamental.

b) Ordénalos de menor a mayor primer potencial de ionización.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas de los estados fundamentales se construyen basándose en los principios de mínima energía, de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund.

Na: $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^1$

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Si: 1s2 2s2 2p6 3s2 3p2

Ne: 1s2 2s2 2p6

El electrón 3s del sodio está desapareado.

La regla de máxima multiplicidad de Hund dice que los electrones del mismo subnivel tienden a disponerse con sus espines paralelos. Los dos electrones del subnivel 2p del carbono y del subnivel 3p del silicio estarán desapareados.

C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

Si: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p_x¹ 3p_y¹

El átomo de neón no tiene ningún electrón desapareado.

Solución:

b) 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

$$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-} \Delta H = I (= 1.^{a} \text{ energía de ionización})$$

Es una propiedad periódica. Disminuye al descender en un grupo, debido al aumento del radio atómico.

Aumenta hacia la derecha en el período, por la disminución del radio atómico y el aumento de la carga nuclear.

El orden final es:

- 2. a) Dada la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^o < 0$, razona cómo influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.
 - b) Nombra cada monómero, emparéjalo con el polímero al que da lugar y cita un ejemplo de un uso doméstico y/o industrial de cada uno de ellos.

CH₂=CH₂ CH₂=CHCl policloruro de vinilo poliestireno polietileno.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Solución:

a) La constante de equilibrio varía con la temperatura segundo la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H \circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para una reacción exotérmica ($\Delta H^{\circ} < 0$), si $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \implies \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-\cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

Solución:

b) Monómeros

CH₂=CH₂: eteno (monómero del polietileno)

CH₂=CHCl: cloroeteno (monómero del policloruro de vinilo)

Ejemplos de uso de polímeros:

Policloruro de vinilo: aislante cables eléctricos.

Poliestireno: aislante térmico. Polietileno: fabricación de envases.

- 3. 100 g de NaBr se tratan con ácido nítrico concentrado de densidad 1,39 g/cm³ y riqueza 70 % en masa, hasta reacción completa. Sabiendo que los productos de la reacción son Br₂, NO₂, NaNO₃ y agua:
 - a) Ajusta las semirreacciones que tienen lugar por el método del ion-electrón, la ecuación iónica y la molecular.
 - b) Calcula el volumen de ácido nítrico consumido.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Rta.: a) 2 Br⁻(aq) + 2 NO₃(aq) + 4 H⁺(aq) \rightarrow Br₂(l)+ 2 NO₂(g) + 2 H₂O(l); 2 NaBr(aq) + 4 HNO₃(aq) \rightarrow Br₂(l)+ 2 NO₂(g) + 2 NaNO₃(aq) + 2 H₂O(l); b) $V = 126 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$.

Datos Cifras significativas: 3

Masa de bromuro de sodio m(NaBr) = 100 gDisolución de ácido nítrico: Densidad $\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$

Riqueza r = 70.0 %

Masa molar del bromuro de sodio M(NaBr) = 103 g/molMasa molar del ácido nítrico $M(HNO_3) = 63,0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Volumen de disolución de HNO₃ que reacciona V

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación: $2 Br^{-} - 2 e^{-} \rightarrow Br_{2}$

Reducción: $(NO_3)^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$

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

$$2 Br^{-} + 2 (NO_3)^{-} + 4 H^{+} \rightarrow Br_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O$$

Sumando $2 \text{ Na}^+ \text{ y } 2 (\text{NO}_3)^-$ a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:

$$2 \text{ NaBr(aq)} + 4 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + 2 \text{ NaNO}_3(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b) La cantidad de bromuro de sodio que hay en 100 g es:

$$n=100$$
 g NaBr $\frac{1 \text{ mol NaBr}}{103 \text{ g NaBr}} = 0,972 \text{ mol NaBr}$

La cantidad de ácido nítrico necesaria para reaccionar con esa cantidad de bromuro de sodio es:

$$n'=0,972 \text{ mol NaBr} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{2 \text{ mol NaBr}} = 1,94 \text{ mol HNO}_3$$

El volumen de disolución ácido nítrico del 70 % y densidad 1,39 g/cm³ que contiene esa cantidad es:

$$V=1,94 \text{ mol HNO}_3 = \frac{63.0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = \frac{100 \text{ g D HNO}_3}{70.0 \text{ g HNO}_3} = \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{1,39 \text{ g D HNO}_3} = 126 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

- 4. a) Determina la solubilidad en agua del cloruro de plata a 25 °C, expresada en g/dm³, si su K_{ps} es $1,7\cdot10^{-10}$ a dicha temperatura.
 - b) Determina la solubilidad del cloruro de plata en una disolución de concentración 0,5 mol/dm³ de cloruro de calcio, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Rta.: a) $s' = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$; b) $s_2' = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ g/dm}^3$.

Datos Cifras significativas: 2

Producto de solubilidad del AgCl $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$

Temperatura $T = 25 \,^{\circ}\text{C} = 298 \,^{\circ}\text{K}$

Concentración de la disolución del $CaCl_2$ [CaCl₂] = 0,50 mol/dm³

Masa molar del cloruro de plata M(AgCl) = 143 g/mol

Incógnitas

Solubilidad (g/dm³) del AgCl en agua s'

Solubilidad (g/dm³) del AgCl en CaCl₂ 0,5 mol/dm³ s₂′

Otros símbolos

Concentración (mol/dm³) en de AgCl en agua

Concentración (mol/dm³) en de AgCl en CaCl₂ 0,5 mol/dm³ s₂

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

Concentración molar (mol/dm³) s = n / V = s' / M

Producto de solubilidad del equilibrio: $B_b A_a(s) \rightleftharpoons b B^{\beta+}(aq) + a A^{\alpha-}(aq)$ $K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

		AgCl	\rightleftharpoons	Ag+	Cl-	
Concentración en el equilibrio	[X] _e			s	s	mol/dm³

La constante de equilibrio K_{ps} es:

$$K_{ps} = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e = s \cdot s = s^2 = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl/dm}^3 \text{ D}$$

$$s' = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \cdot 143 \text{ g/mol} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ g AgCl / dm}^3 \text{ D}$$

b) Si el CaCl₂ se encuentra totalmente disociado

$$CaCl_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2 Cl^{-}(aq)$$

la concentración de ion cloruro será $[Cl^-] = 2 \cdot 0,50 = 1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Llamando s_2 a la concentración del AgCl que se disuelve en la disolución de $CaCl_2$ y escribiendo el equilibrio

		AgCl	\rightleftharpoons	Ag+	Cl-	
Concentración inicial	[X] ₀			0	1,0	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	[X] _r	S_2	\rightarrow	S_2	S_2	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	[X] _e			S_2	$1,0 + s_2$	mol/dm³

La constante de equilibrio K_{ps} es:

$$K_{ps} = [Ag^+]_e \cdot [Cl^-]_e = s_2 \cdot (1.0 + s_2) = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

En primera aproximación, podemos considerar s_2 despreciable s frente a 1,0, ($s_2 \ll 1,0$). Entonces:

$$1,0 \ s_2 \approx 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$s_2 \approx 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

que es despreciable frente a 1,0.

$$s_{2}{'}=1,7\cdot 10^{-10}\ mol/dm^{3}\cdot 143\ g/mol=2,4\cdot 10^{-8}\ g\ AgCl\ /\ dm^{3}\ D$$

menor que la solubilidad en agua (efecto del ion común).

- 5. 15,0 cm³ de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida se neutralizan con 20,0 cm³ de una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,10 mol/dm³:
 - a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución del ácido.
 - b) Describe los pasos a seguir en el laboratorio para realizar la valoración anterior, nombrando el material y el indicador empleados.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Rta.: $[HCl] = 0.13 \text{ mol/dm}^3$.

Solución:

a) La reacción ajustada es

$$HCl(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(l)$$

<u>Cálculos</u>: Si se gastaron 20,0 cm³ de disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,100 mol/dm³, la cantidad de hidróxido de potasio que reacciona es:

$$n(\text{KOH}) = 20.0 \text{ cm}^3 \text{ D KOH} \frac{0.100 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D KOH}} = 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

La cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol KOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol KOH}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

[HCl] =
$$\frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{15,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,133 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

<u>Procedimiento de valoración</u>: Con una pipeta de 25 cm³ se miden 15,0 cm³ de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se vol-

verá de color amarillo. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de KOH de concentración 0,100 mol/dm³ 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 15 cm³ sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de KOH en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a azul. Se anota el volumen de KOH gastado (p. ej. 20,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con KOH hasta el cero. Se miden otros 15,0 cm³ de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado, pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de azul de bromotimol. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,5 cm³). Ahora se deja caer el KOH gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, hasta que el indicador gire 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.

Material: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 25 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de azul de bromotimol.

La bureta es un tubo estrecho graduado con una boca superior algo más ancha para llenarlo y una llave de paso en la parte inferior para poder vaciarla.

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución. El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

OPCIÓN B

- 1. El flúor y el oxígeno reaccionan entre sí formando difluoruro de oxígeno (OF₂). Indica razonadamente:
 - a) La estructura de Lewis y el tipo de enlace que existirá en la molécula.
 - b) La disposición de los pares electrónicos, la geometría molecular, el valor previsible del ángulo de enlace y si es polar o apolar.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Solución:

- a) El compuesto tendrá enlace covalente. Cada átomo de flúor comparte su electrón desapareado con uno de los electrones desapareados del oxígeno.
- b) La teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia es la que da una justificación más sencilla de los ángulos de enlace. Supone que los electrones de valencia, junto con los de los átomos que forman enlace con él, rodean a un átomo formando parejas, en las que la repulsión entre los electrones de cada pareja es pequeña, debido la que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta a repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los π) y entre los pares enlazantes y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más lejos posible. Una 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	OF_2
Átomo central	O
Configuración electrónica fundamental	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Configuración electrónica excitada	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Diagrama de Lewis	:F:×××:F:
Pares σ	2
Pares π	0
Pares no enlazantes	2
Pares que se repelen	4
Disposición de los pares	tetraédrica

Ángulo de enlace

Forma de la molécula

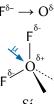
< 109,5°

triangular

F_δ- Ω^δ

Momento dipolar de enlace

Momento dipolar de la molécula



La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). En la molécula de difluoruro de oxígeno, está el átomo de oxígeno en el centro del tetraedro y los dos átomos de flúor en dos vértices, y en los otros dos están los pares no enlazantes que no «se ven».

Estos pares no enlazantes se encuentran más cerca del átomo de oxígeno que los pares de enlace con los átomos de flúor. Al estar más cerca, se deberían repeler con más fuerza, abriendo el ángulo entre ellos y haciendo más pequeño el ángulo entro los enlaces con los átomos de flúor. Para una molécula simétrica, como el metano, el ángulo de enlace es de 109,5°, por lo que en la molécula de difluoruro de oxígeno debería ser menor. (El ángulo medido experimentalmente es de 103°).

El flúor es más electronegativo que el oxígeno y el enlace $F^{\delta-} \to O^{\delta+}$ es polar. Como los vectores momento dipolar $F \to O$ forman un ángulo de 103°, su suma vectorial no es nula, y la molécula será polar.

- 2. a) Para las sales NaCl y NH₄NO₃:
 - a.1) Escribe las ecuaciones químicas de su disociación en agua.
 - a.2) Razona si las disoluciones obtenidas serán ácidas, básicas o neutras.
 - Escribe la fórmula semidesarrollada y justifica si alguno de los siguientes compuestos presenta isomería cis-trans:
 - b.1) 1,1-dicloroetano b.2) 1,1-dicloroeteno b.3) 1,2-dicloroetano b.4) 1,2-dicloroeteno.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Solución:

a) Para el cloruro de sodio:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

El nitrato de amonio

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

b) El cloruro de sodio tendrá pH neutro. Tanto el ion cloruro como el ion sodio vienen de especies fuertes (el Na⁺ de la base fuerte hidróxido de sodio y el Cl⁻ del ácido te fuere HCl), y no reaccionan con el agua.

El nitrato de amonio tendrá carácter ácido.

Al disolverse el nitrato de amonio, (compuesto iónico), sus iones se solvatarán y se separarán.

7

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

El ion nitrato proviene de un ácido fuerte (el ácido nítrico), y el posible equilibrio

$$NO_3^-(aq) + H_2O(1) \leftarrow OH^-(aq) + HNO_3(aq)$$

está totalmente desplazado hacia la izquierda. No se hidroliza.

Pero el ion amonio proviene de una base débil (el amoniaco), y se hidroliza.

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

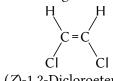
Este equilibrio produce exceso de iones hidronio, lo que confiere a la disolución un carácter ácido.

Solución:

b.1) 1,1-Dicloroetano: CHCl₂-CH₃ b.2) 1,1-Dicloroeteno: CCl₂=CH₂ b.3) 1,2-Dicloroetano; CH₂Cl-CH₂Cl b.4) 1,2-Dicloroeteno: CHCl=CHCl

Un compuesto tendrá isomería geométrica (cis-trans), si tiene al menos un doble enlace en el que los grupos unidos a cada carbono del doble enlace sean distintos.

El único compuesto que tiene isomería geométrica es el 1,2-dicloroeteno:



(*Z*)-1,2-Dicloroeteno *cis*–1,2-Dicloroeteno



(*E*)-1,2-Dicloroeteno *trans*–1,2-Dicloroeteno

α

 $n_{\rm d}$

- 3. $1,12 \text{ dm}^3$ de HCN gas, medidos a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm, se disuelven en agua obteniéndose 2 dm³ de disolución. Calcula:
 - a) La concentración de todas las especies presentes en la disolución.
 - b) El valor del pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.

Datos: $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; $K_a(\text{HCN}) = 5.8 \cdot 10^{-10}$.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Rta.: a) [HCN] = 0,025 mol/dm³; [CN⁻] = [H₃O⁺] = 3,8·10⁻⁶ mol/dm³; b) pH = 5,43; α = 0,015 %.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: Volumen $V = 1,12 \text{ dm}^3 = 0,00112 \text{ m}^3$ Presión $p = 1,00 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Temperatura T = 0 °C = 273 K

Volumen de la disolución $V_{\rm D} = 2{,}00~{\rm dm^3}$

Constante de acidez del HCN $K_{\rm a} = 5,80 \cdot 10^{-10}$

Constante de los gases ideales $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Producto iónico del agua $K_{\rm w} = 1,00 \cdot 10^{-14}$

Incógnitas

Concentración de todas las especies en el equilibrio $[HCN]_e$, $[CN^-]_e$, $[H_3O^+]_e$,

[OH⁻]_e

pH de la disolución pH

Grado de disociación del HCN en la disolución

Otros símbolos

Disolución

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

Cantidad de la substancia X n(X)

Cantidad disociada

Cantidad inicial n_0

Concentración de la substancia X [X]

Ecuaciones

Constante de acidez de un ácido monoprótico: $K_a = \frac{\left[A^-\right]_e \cdot \left[H^+\right]_e}{\left[HA\right]_e}$ pH $pH = -\log[H^+]$ pOH $pOH = -\log[OH^-]$ Producto iónico del agua $K_w = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$ p $K_w = pH + pOH = 14,00$ De estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Grado de disociación $\alpha = \frac{n_d}{n_o} = \frac{[s]_d}{[s]_o}$

Solución:

a) Suponiendo comportamiento ideal para lo cianuro de hidrógeno gas

$$n(\text{HCN}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,00112 \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,0500 \text{ mol HCN}(g)$$

La concentración de la disolución será:

$$[HCN]_0 = \frac{n(HCN)}{V_D} = \frac{0,0500 \text{ mol HCN}}{2,00 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 0,0250 \text{ mol/dm}^3$$

Como el cianuro de hidrógeno es un ácido débil, se disociará en agua según la ecuación:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CN^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

		HCN	\rightleftharpoons	CN-	H ₃ O ⁺	
[X] ₀	Concentración inicial	0,0250		0	≈ 0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	x	\rightarrow	х	x	mol/dm³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	0,0250 - x		x	x	mol/dm³

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_{a} = \frac{\left[\text{CN}^{-}\right]_{c} \cdot \left[\text{H}_{3} \text{O}^{+}\right]_{e}}{\left[\text{HCN}\right]_{e}} = \frac{x \cdot x}{\left(0,0250 - x\right)} = 5,80 \cdot 10^{-10}$$

Si, en primera aproximación, consideramos despreciable x frente a 0,025, la ecuación se reduce a:

$$x = \sqrt{0.0250 \cdot 5.80 \cdot 10^{-10}} = 3.81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

que, comparada con 0,025 es despreciable.

Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$[CN^{-}]_{e} = [H_{3}O^{+}]_{e} = x = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[HCN]_e = 0.025 - x = 0.025 \text{ mol/dm}^3$$

La concentración de iones hidróxido se calcula a partir de la constante de equilibrio del agua:

$$K_{\rm w} = [{\rm H}^+]_{\rm e} \cdot [{\rm OH}^-]_{\rm e} \Rightarrow [{\rm OH}^-]_{\rm e} = \frac{K_{\rm w}}{[{\rm H}^+]_{\rm e}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,81 \cdot 10^{-6}} = 2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

También puede calcularse a partir del pH cómo se muestra más adelante.

b) El pH es:

$$pH = -log[H^+] = -log[H_3O^+] = -log(3.86 \cdot 10^{-6}) = 5.42$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el cianuro de hidrógeno fuera un ácido fuerte, el pH de una disolución $\approx 0,025 \text{ mol/dm}^3$ sería pH $\approx 14,00 + \log 0,025 \approx 1,6$. Uno ácido débil tendrá un pH menos ácido, más próximo a 7.

Conocido el pH, puede calcularse la concentración de iones hidróxido a partir del pOH:

$$pOH = 14,00 - 5,42 = 8,58$$

$$[OH^{-}]_{e} = 10^{-pOH} = 10^{-8.58} = 2.63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^{3}$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCN}]_d}{[\text{HCN}]_0} = \frac{3,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}{0,0250 \text{ mol/dm}^3} = 1,52 \cdot 10^{-4} = 0,0152 \%$$

Análisis: El grado de disociación es muy pequeño, por lo que la aproximación hecha para calcular la concentración disociada es aceptable. También es compatible con el dato de que el cianuro de hidrógeno es un ácido débil y, por tanto, poco disociado.

- 4. a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 cm³ de una disolución acuosa de iones Cu²+ de concentración 0,1 mol/dm³. Calcula el tiempo que tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico.
 - b) En un matraz de 1,5 dm³, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. Parte del N_2O_4 se disocia según la reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de N_2O_4 disociado.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa; 1 F = 96500 C.

(A.B.A.U. Jul. 19)

Rta.: a) t = 54 min.; b) $\alpha = 69$ %.

a)

nificativas: 2
πιμι

Intensidad de corriente eléctrica I = 1,5 A

Volumen de disolución $V = 250 \text{ cm}^3 = 0.25 \text{ dm}^3$

Concentración de ion cobre(II) $[Cu^{2+}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$

Faraday (1 mol de electrones) $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$

Incógnitas

Tiempo necesario para depositar todo el cobre t

Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles) n

Carga eléctrica Q

Ecuaciones

Intensidad de corriente eléctrica I = Q/t

Solución:

La cantidad de ion cobre(II) presente en la disolución es:

$$n(Cu^{2+})=0.25 \text{ dm}^3 \text{ D } Cu^{2+} \frac{0.10 \text{ mol } Cu^{2+}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}}=0.025 \text{ mol } Cu^{2+}$$

La reacción en el cátodo es:

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

La cantidad de electrones necesaria para que se deposite todo el cobre es:

$$n(e) = 0.025 \text{ mol Cu}^{2+} \cdot \frac{2 \text{ mol e}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} = 0.050 \text{ mol e}$$

La carga eléctrica equivalente es:

$$Q=0,050 \text{ mol } \dot{e} \cdot \frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol } e} = 4,8 \cdot 10^3 \text{ C}$$

Se calcula el tiempo con la expresión de la intensidad:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{4.8 \cdot 10^{3} \text{ C}}{1.5 \text{ A}} = 3.2 \cdot 10^{3} \text{ s} = 54 \text{ min}.$$

b)

Datos Cifras significativas: 3

Volumen $V = 1,50 \text{ dm}^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Temperatura $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}$

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno $n_0(N_2O_4) = 0,0800 \text{ mol}$

Presión en el equilibrio $p = 2,27 \text{ atm} = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Porcentaje de N₂O₄ disociado

Ecuaciones

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

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

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

Solución:

b) La ecuación química es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Llamando x a la cantidad de N₂O₄ que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

		N_2O_4	\rightleftharpoons	2 NO ₂	
Cantidad inicial	n_0	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{\rm r}$	x	\rightarrow	2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\rm e}$	0,0800 - x		2 x	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será

$$n_{\rm t} = 0.0800 - x + 2 \ x = 0.0800 + x$$

Por otra parte, se puede calcular la cantidad de gas a partir de la presión total

$$n_{\rm t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 0,135 \text{ mol gas}$$

Despejando

$$x = 0.135 - 0.080 = 0.055$$
 mol de N₂O₄ que se disocian

El porcentaje de N₂O₄ disociado es:

$$\alpha = \frac{n_{\rm r}}{n_0} = \frac{0.055}{0.080} = 0.69 = 69 \%$$

5. En el laboratorio se construye la siguiente pila en condiciones estándar:

la siguiente pila en condiciones estándar: Cu(s) | Cu²+(aq, 1 M) || Ag+(aq, 1 M) | Ag(s)

- a) Haz un dibujo del montaje, indicando el material y los reactivos necesarios.
- b) Escribe las semirreacciones de reducción y oxidación, la reacción iónica global de la pila y calcula el potencial de la misma en condiciones estándar.

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

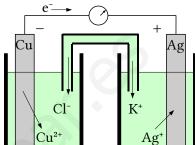
(A.B.A.U. Jul. 19)

Solución:

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) Oxidación: Cu
$$\to$$
 Cu²⁺ + 2 e⁻ E° = -0,34 V Reducción: $2 \text{ Ag}^{+} + 2 \text{ e}^{-} \to 2 \text{ Ag} \qquad E^{\circ}$ = 0,80 V Reacción global: $2 \text{ Ag}^{+} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow 2 \text{ Ag} + \text{Cu}^{2+} E^{\circ}$ = 0,46 V



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)

Actualizado: 20/03/22