

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

1. 1.1. ¿Qué sucedería si utilizara una cuchara de aluminio para agitar una disolución de nitrato de hierro(II)? Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,76 \text{ V}$.
1.2. Escriba la fórmula del 3-hexeno y analice la posibilidad de que presente isomería geométrica. Razone las respuestas.
2. Considerando el elemento alcalinotérreo del tercer período y el segundo elemento del grupo de los halógenos.
2.1. Escriba sus configuraciones electrónicas y los cuatro números cuánticos posibles para el último electrón de cada elemento.
2.2. ¿Qué tipo de enlace corresponde a la unión química de estos elementos entre sí? Escriba la fórmula del compuesto que forman. Razone la respuesta.
3. La reacción $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ tiene, a $448 \text{ }^\circ\text{C}$, un valor de la constante de equilibrio K_c igual a 50. A esa temperatura un recipiente cerrado de 1 L contiene inicialmente 1,0 mol de I_2 y 1,0 mol de H_2 .
3.1. Calcule los moles de $\text{HI}(\text{g})$ presentes en el equilibrio.
3.2. Calcule la presión parcial de cada gas en el equilibrio. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Una disolución de amoníaco 0,01 M está ionizada en un 4,2%.
4.1. Escriba la reacción de disociación y calcule la concentración molar de cada una de las especies existentes en la disolución una vez alcanzado el equilibrio.
4.2. Calcule el pH y la K_b del amoníaco.
5. 5.1. Indique el procedimiento que se debe seguir y el material utilizado para determinar la entalpía de disolución del NaCl, si al disolver 0,2 moles de dicha sustancia en 500 mL de agua se produce un incremento de temperatura de $2 \text{ }^\circ\text{C}$.
5.2. ¿Cuál será el valor de la entalpía de disolución del compuesto expresado en J/mol?
Datos: Calor específico(agua) \approx Calor específico(disolución) = $4,18 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$; densidad(agua) = 1 g/mL .

OPCIÓN B

1. 1.1. Escriba las reacciones de disociación en agua, según el modelo de Brønsted-Lowry, de las siguientes especies químicas: CH_3COOH , NH_3 , NH_4^+ , CN^- .
1.2. Indique los pares ácido/base conjugados.
2. 2.1. Escriba la expresión de K_c e K_p para cada uno de los siguientes equilibrios:
 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
 $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$
2.2. Indique, de manera razonada, en que casos K_c coincide con K_p .
3. El PbCO_3 es una sal muy poco soluble en el agua con una K_s de $1,5 \times 10^{-15}$. Calcule:
3.1. La solubilidad de la sal.
3.2. Si se mezclan 150 mL de una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M con 50 mL de una disolución de Na_2CO_3 0,01 M, razone si precipitará el PbCO_3 en el recipiente donde se hizo la mezcla.
4. Se sabe que el ion MnO_4^- oxida el Fe(II) a Fe(III) en presencia de H_2SO_4 , mientras se reduce a Mn(II).
4.1. Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la ecuación iónica global, indicando las semirreacciones correspondientes.
4.2. ¿Qué volumen de KMnO_4 0,02 M se necesita para oxidar 40 mL de una disolución 0,1 M de FeSO_4 en disolución de H_2SO_4 ?
5. 5.1. En el laboratorio se dispone de una disolución de ácido clorhídrico concentrado del 34,90 % en masa y densidad $1,175 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. ¿Cuál es su molaridad?
5.2. Calcular el volumen de la disolución de ácido clorhídrico concentrado necesario para preparar 500 mL de ácido clorhídrico 0,45 M, explicando detalladamente el material y procedimiento empleado.

Soluciones

OPCIÓN A

1. a) ¿Qué sucedería si utilizara una cuchara de aluminio para agitar una disolución de nitrato de hierro(II)?
b) Escribe la fórmula del 3-hexeno y analiza la posibilidad de que presente isomería geométrica. Razona las respuestas.
Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,76 \text{ V}$. (P.A.U. Jun. 11)

Solución:

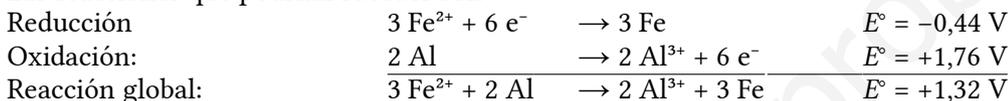
La condición para que una reacción química sea espontánea es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa. La relación matemática entre la energía libre de Gibbs y el potencial electroquímico es:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

ΔG es la variación de energía libre de Gibbs, n es el número de electrones intercambiados por cada mol de especie reducida u oxidada, F (1 Faraday) es la carga de un mol de electrones y E es el potencial electroquímico del proceso.

Como ΔG y E son de signos opuestos, la condición para que una reacción sea espontánea es que el potencial electroquímico sea positivo: $E > 0$.

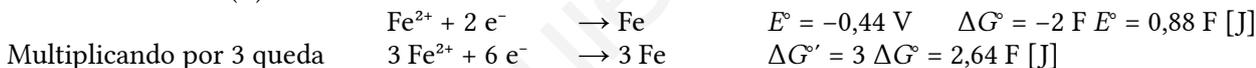
Las reacciones que podrían suceder son



Como tiene un potencial positivo, la reacción es espontánea.

Se oxida el aluminio y se reduce el ion Fe^{2+} hasta Fe metálico.

Aunque para ajustar la reacción iónica hay que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, el potencial vale lo mismo, puesto que lo que cambia es la energía libre de Gibbs. Como por ejemplo, para la reducción del ion hierro(II)



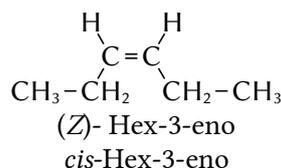
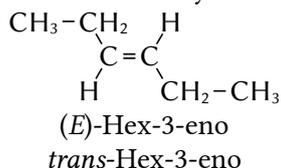
Pero la ecuación $\Delta G = -n F E$, queda ahora $\Delta G' = -6 F E'$ (se intercambian 6 electrones). Despejando E'

$$E'^{\circ} = \frac{2,64 F [\text{J}]}{-6 F [\text{C}]} = -0,44 \text{ V}$$

Solución:

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 3-hexeno (hex-3-eno), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$, 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 (-CH₂-CH₃). Existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar *cis* y *trans* o *Z* y *E*.



2. Considerando el elemento alcalinotérreo del tercer período y el segundo elemento del grupo de los halógenos.
- Escribe sus configuraciones electrónicas y los cuatro números cuánticos posibles para el último electrón de cada elemento.
 - ¿Qué tipo de enlace corresponde a la unión química de estos elementos entre sí? Escriba la fórmula del compuesto que forman. Razona la respuesta.

(P.A.U. Jun. 11)

Solución:

En el sistema periódico vemos que el elemento alcalinotérreo del tercer período es el magnesio y el segundo elemento del grupo de los halógenos es el cloro.

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (3, 0, 0, $+\frac{1}{2}$) o (3, 0, 0, $-\frac{1}{2}$)

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (3, 1, 0, $+\frac{1}{2}$) o (3, 1, 1, $+\frac{1}{2}$) o (3, 1, -1, $+\frac{1}{2}$) o (3, 1, 0, $-\frac{1}{2}$) o (3, 1, 1, $-\frac{1}{2}$) o (3, 1, -1, $-\frac{1}{2}$)

Solución:

b) Iónico. $MgCl_2$

Los metales tienen una energía de ionización relativamente baja, aunque en el caso del magnesio habría que tener en cuenta a segunda energía de ionización para que la configuración electrónica fuera la de un gas noble.

Los halógenos tienen una afinidad electrónica que provoca un desprendimiento de energía cuando ganan un electrón. Esta energía no es suficiente para compensar las energías de ionización del magnesio, pero también se desprende la energía de red que es la energía electrostática que mantiene unidos a los iones. En este caso la energía de red es bastante elevada porque es directamente proporcional a las cargas (y la carga del ion magnesio es 2+) e inversamente proporcional a la distancia entre los iones que depende de sus radios. (El ion magnesio tiene un radio pequeño y el ion cloruro tiene uno de los radios más pequeños de los aniones)

3. La reacción $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ tiene, a 448 °C, un valor de la constante de equilibrio K_c igual a 50. A esa temperatura un recipiente cerrado de 1 dm^3 contiene inicialmente 1,0 mol de I_2 y 1,0 mol de H_2 .

- Calcula los moles de $HI(g)$ presentes en el equilibrio.
- Calcula la presión parcial de cada gas en el equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. Jun. 11)

Rta.: a) $n_e(HI) = 1,56 \text{ mol HI}$; b) $p(I_2) = p(H_2) = 13 \text{ atm}$; $p(HI) = 92,2 \text{ atm}$.

Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cantidad inicial de hidrógeno

Constante de equilibrio (en función de las concentraciones en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Constante de los gases ideales

Cifras significativas: 3

$V = 1,00 \text{ dm}^3$

$T = 448 \text{ °C} = 721 \text{ K}$

$n_0(I_2) = 1,00 \text{ mol } I_2$

$n_0(H_2) = 1,00 \text{ mol } H_2$

$K_c = 50,0$

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

Incógnitas

Cantidad de HI en el equilibrio

$n_e(HI)$

Presión parcial de cada gas en el equilibrio

$p(I_2), p(H_2), p(HI)$

Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

$p_t = \sum p_i$

Concentración de la sustancia X

$[X] = n(X) / V$

Ecuación de estado de los gases ideales

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

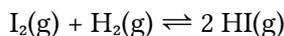
Ecuaciones

Constante del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

Solución:

a) La ecuación química es:



Se llama x a la cantidad de yodo que se transforma en yoduro de hidrógeno. Por la estequiometría de la reacción,

		I_2	H_2	\rightleftharpoons	$2 HI$	
Cantidad inicial	n_o	1,00	1,00		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_x	x	x	\rightarrow	$2 x$	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	$1,00 - x$	$1,00 - x$		$2 x$	mol

La ecuación de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[NO_2]_e^2}{[N_2O_4]_e}$$

La concentración en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se obtiene dividiendo la cantidad entre el volumen (en dm^3):

$$K_c = 50,0 = \frac{\left(\frac{n_e(HI)}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_e(I_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(H_2)}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{1,00}\right)^2}{\left(\frac{1,00-x}{1,00}\right) \left(\frac{1,00-x}{1,00}\right)} = \frac{(2x)^2}{(1,00-x)^2}$$
$$\pm \sqrt{50,0} = \frac{2x}{1,00-x} = \pm 7,07$$
$$x = 0,780 \text{ mol}$$

Las cantidades en el equilibrio son:

$$n_e(HI) = 2x = 1,56 \text{ mol HI}$$

$$n_e(H_2) = n_e(I_2) = 1,00 - x = 0,22 \text{ mol HI}$$

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

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

$$p(HI) = \frac{1,56 \text{ mol HI} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 9,34 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 9,34 \text{ MPa} = 92,2 \text{ atm}$$

$$p(H_2) = p(I_2) = \frac{0,22 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1,3 \text{ MPa} = 13 \text{ atm}$$

4. Una disolución de amoníaco de concentración $0,01 \text{ mol/dm}^3$ está ionizada en un 4,2 %.
- Escribe la reacción de disociación y calcula la concentración molar de cada una de las especies existentes en la disolución una vez alcanzado el equilibrio.
 - Calcula el pH y la K_b del amoníaco.

(P.A.U. Jun. 11)

Rta.: a) $[NH_3]_e = 0,0096 \text{ mol/dm}^3$; $[OH^-]_e = [NH_4^+]_e = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[H^+]_e = 2,38 \cdot 10^{-11}$;
b) $\text{pH} = 10,6$; $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Datos

Concentración de la disolución de amoníaco
 Grado de ionización del NH₃ en la disolución
 Producto iónico del agua

Cifras significativas: 3

$[\text{NH}_3]_0 = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$
 $\alpha = 4,20 \% = 0,0420$
 $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$

Incógnitas

Concentración de cada una de las especies presentes en la disolución
 pH de la disolución
 Constante de basicidad del NH₃

$[\text{NH}_3]_e, [\text{OH}^-]_e, [\text{NH}_4^+]_e, [\text{H}^+]_e$
 pH
 K_b

Otros símbolos

Disolución
 Concentración (mol/dm³) de base débil que se disocia
 Cantidad de la sustancia X
 Cantidad disociada
 Cantidad inicial
 Concentración de la sustancia X

D
 x
 $n(X)$
 n_d
 n_0
 $[X]$

Ecuaciones

Constante de basicidad de la base: $\text{B(OH)}_b(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{B}^{b+}(\text{aq}) + b \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_b = \frac{[\text{B}^{b+}]_e \cdot [\text{OH}^-]_e^b}{[\text{B(OH)}_b]_e}$$

pH

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

pOH

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

Producto iónico del agua

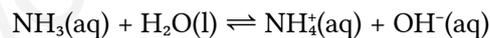
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$$

Solución:

a) Como el amoníaco es una base débil, se disociará en agua según la ecuación:



El grado de disociación α es:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]_d}{[\text{NH}_3]_0}$$

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

$$[\text{NH}_3]_d = \alpha \cdot [\text{NH}_3]_0 = 0,0420 \cdot 0,0100 \text{ mol/dm}^3 = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

por lo que la concentración del amoníaco en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3]_e = [\text{NH}_3]_0 - [\text{NH}_3]_d = 0,0100 \text{ mol/dm}^3 - 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 0,0096 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{OH}^-]_e = [\text{NH}_4^+]_e = [\text{NH}_3]_d = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{H}^+]_e = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_e} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,20 \cdot 10^{-4}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

b) El pH valdrá:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2,38 \cdot 10^{-11}) = 10,6$$

La constante de equilibrio K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} = \frac{4,20 \cdot 10^{-4} \cdot 4,20 \cdot 10^{-4}}{0,0096} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el amoníaco fuera una base fuerte, el pH de una disolución 0,01 mol/dm³ sería pH $\approx 14 + \log 0,01 = 12$. Una base débil tendrá un pH menos básico, más próximo a 7.

5. a) Indica el procedimiento que se debe seguir y el material utilizado para determinar la entalpía de disolución del NaCl, si al disolver 0,2 moles de dicha sustancia en 500 cm³ de agua se produce un incremento de temperatura de 2 °C.
- b) ¿Cuál será el valor de la entalpía de disolución del compuesto expresado en J/mol?
- Datos: Calor específico(agua) \approx Calor específico(disolución) = 4,18 J/(g·°C); densidad(agua) = 1 g/cm³.
(P.A.U. Jun. 11)

Solución:

Material:

Calorímetro de 1 000 cm³: recipiente aislado (cómo uno termo)
Probeta de 500 cm³. Tubo cilíndrico graduado en cm³ con base de apoyo.
Termómetro.
Balanza.
Vidrio de reloj
Agitador. Varilla de vidrio.

Procedimiento:

En una probeta de 500 cm³, se miden 500 cm³ de agua y se vierten en un calorímetro. Se mide la temperatura con un termómetro.

En una balanza se pesan: $0,20 \text{ mol NaCl} \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 12 \text{ g NaCl}$ sobre un vidrio de reloj.

Se echa el cloruro de sodio en el calorímetro y se agita con una varilla, comprobando la temperatura. Se anota el valor máximo.

Se vacía el calorímetro y se lava.

Cálculos: (Supondré que los datos tienen al menos dos cifras significativas)

Al ser el calorímetro un sistema aislado, el proceso es adiabático, no se intercambia calor con el entorno.

Calor ganado por la disolución y el calorímetro + calor desprendido en el proceso de disolución = 0

Suponiendo que el calor absorbido por el soluto y el calorímetro son despreciables frente al calor ganado por el agua

$$Q_d = - m(\text{agua}) \cdot c_e(\text{agua}) \cdot \Delta t = 500 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J/(g} \cdot \text{°C)} \cdot 2,0 \text{ °C} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H_d^\circ = \frac{-4,2 \cdot 10^3 \text{ J}}{0,20 \text{ mol}} = -2,1 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Análisis: Si al echar 12 g de sal en agua la temperatura subiera 2 °C habría que sospechar que la sustancia no era NaCl o habría que tirar el termómetro, porque la disolución de sal en agua no desprende calor.

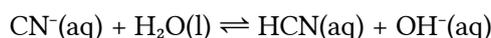
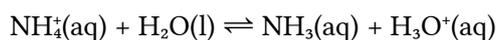
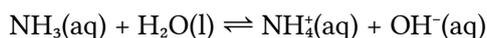
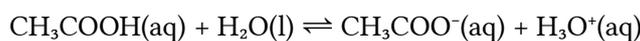
OPCIÓN B

1. a) Escribe las reacciones de disociación en agua, según el modelo de Brönsted-Lowry, de las siguientes especies químicas: CH₃COOH, NH₃, NH₄⁺, CN⁻.
- b) Indica los pares ácido/base conjugados.

(P.A.U. Jun. 11)

Solución:

a)

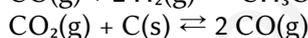
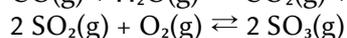
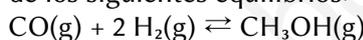
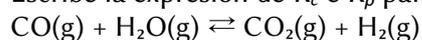


En la definición ácido-base de Brönsted-Lowry, un ácido es la sustancia que cede un ion hidrógeno a una base siendo los productos de la reacción sus especies conjugadas. Un proceso ácido-base es solo un intercambio de iones hidrógeno.

b)

Sustancia	Ácido	Base conjugada	Base	Ácido conjugado
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₂ O	H ₃ O ⁺
NH ₃	H ₂ O	OH ⁻	NH ₃	NH ₄ ⁺
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₃	H ₂ O	H ₃ O ⁺
CN ⁻	H ₂ O	OH ⁻	CN ⁻	HCN

2. a) Escribe la expresión de K_c e K_p para cada uno de los siguientes equilibrios:



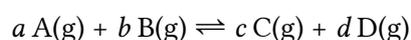
b) Indica, de manera razonada, en que casos K_c coincide con K_p .

(P.A.U. Jun. 11)

Solución:

Equilibrio	K_c	K_p	$\Delta n(\text{gas})$
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e [\text{H}_2]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2\text{O}]_e}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{H}_2\text{O})}$	$1 + 1 - 1 - 1 = 0$
$\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2]_e^2}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CH}_3\text{OH})}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e^2(\text{H}_2)}$	$1 - 1 - 2 = -2$
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{SO}_3)}{p_e^2(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)}$	$2 - 2 - 1 = -1$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}]_e^2}{[\text{CO}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{CO})}{p_e(\text{CO}_2)}$	$2 - 1 = 1$

b) En una reacción general como:



la constante de equilibrio K_p se puede expresar:

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

Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión parcial de un gas «i» se puede sustituir por

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

quedando

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})} = \frac{([\text{C}]_e \cdot R \cdot T)^c ([\text{D}]_e \cdot R \cdot T)^d}{([\text{A}]_e \cdot R \cdot T)^a ([\text{B}]_e \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-(a+b)} = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$$

En aquellos casos que $\Delta n(\text{gas})$ fuese nulo, $K_p = K_c$. Solo se cumpliría en el primero caso de este ejercicio.

3. El PbCO_3 es una sal muy poco soluble en el agua con una K_s de $1,5 \times 10^{-15}$. Calcula:
- La solubilidad de la sal.
 - Si se mezclan 150 cm^3 de una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentración $0,04 \text{ mol/dm}^3$ con 50 cm^3 de una disolución de Na_2CO_3 de concentración $0,01 \text{ mol/dm}^3$, razona si precipitará el PbCO_3 en el recipiente donde se hizo la mezcla.

(P.A.U. Jun. 11)

Rta.: a) $s = 3,9 \cdot 10^{-8}$; b) Sí.

Datos

Producto de solubilidad del PbCO_3
 Volumen de la disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 Concentración de la disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 Volumen de la disolución de Na_2CO_3
 Concentración de la disolución de Na_2CO_3

Cifras significativas: 2

$K_s = 1,5 \cdot 10^{-15}$
 $V_1 = 150 \text{ cm}^3 = 0,150 \text{ dm}^3$
 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $V_2 = 50 \text{ cm}^3 = 0,050 \text{ dm}^3$
 $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Incógnitas

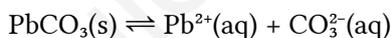
Solubilidad s
 Si se formará precipitado de PbCO_3 Q

Ecuaciones

Concentración molar (mol/dm^3) $s = n / V = s' / M$
 Producto de solubilidad del equilibrio: $B_b A_a(s) \rightleftharpoons b B^{b+}(aq) + a A^{a-}(aq)$ $K_s = [A^{a-}]^a \cdot [B^{b+}]^b$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es



		PbCO_3	\rightleftharpoons	Pb^{2+}	CO_3^{2-}	
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			s	s	mol/dm^3

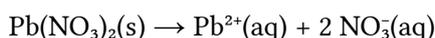
La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_e \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_e = s \cdot s = s^2$$

Como la solubilidad s es la concentración de la disolución saturada, o lo que es lo mismo, la máxima cantidad de sal, que puede disolverse por dm^3 de disolución

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol PbNO}_3/\text{dm}^3 \text{ D}$$

b) Las sales de las disoluciones están totalmente disociadas.



Las concentraciones iniciales de los iones son:

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]_0 = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_0 = [\text{Na}_2\text{CO}_3]_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Al mezclar ambas disoluciones, se diluyen. Suponiendo volúmenes aditivos, las nuevas concentraciones son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{V_T} = \frac{0,150 \text{ dm}^3 \cdot 0,040 \text{ mol Pb}^{2+}/\text{dm}^3}{(0,150 + 0,050) \text{ dm}^3} = 0,030 \text{ mol Pb}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ D}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{V_T} = \frac{0,050 \text{ dm}^3 \cdot 0,010 \text{ mol CO}_3^{2-} / \text{dm}^3}{(0,150 + 0,050) \text{ dm}^3} = 0,0025 \text{ mol CO}_3^{2-} / \text{dm}^3 \text{ D}$$

Se formará precipitado si $Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > K_s$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 0,030 \cdot 0,0025 = 7,5 \cdot 10^{-5} > 1,5 \cdot 10^{-5}$$

Se formará precipitado.

4. Se sabe que el ion MnO_4^- oxida el Fe(II) a Fe(III) en presencia de H_2SO_4 , mientras se reduce a Mn(II).
 a) Escribe y ajusta por el método del ion-electrón la ecuación iónica global, indicando las semirreacciones correspondientes.
 b) ¿Qué volumen de KMnO_4 de concentración $0,02 \text{ mol/dm}^3$ se necesita para oxidar 40 cm^3 de una disolución de concentración $0,1 \text{ mol/dm}^3$ de FeSO_4 en disolución de H_2SO_4 ?

(P.A.U. Jun. 11)

Rta.: a) $5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$; b) $V_d = 40 \text{ cm}^3$.

Datos

Concentración de KMnO_4

Volumen de disolución de FeSO_4

Concentración de FeSO_4

Cifras significativas: 3

$$[\text{KMnO}_4] = 0,0200 \text{ mol/dm}^3$$

$$V = 40 \text{ cm}^3 = 0,0400 \text{ dm}^3$$

$$[\text{FeSO}_4] = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

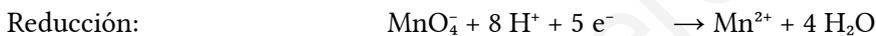
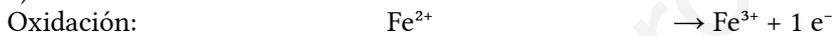
Incógnitas

Volumen de disolución de KMnO_4 necesario para el FeSO_4

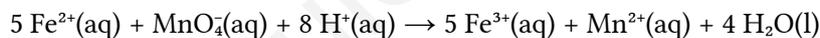
V_d

Solución:

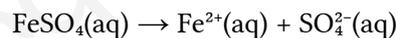
a) Las semirreacciones iónicas son:



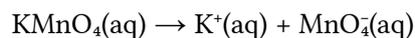
Multiplicando la primera por 5 y sumando, se obtiene la reacción iónica ajustada.



b)



$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{FeSO}_4]$$



$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{KMnO}_4]$$

$$V_d = 0,040 \text{ dm}^3 \text{ D}_{\text{Fe}} \frac{0,100 \text{ mol Fe}^{2+}}{1,00 \text{ dm}^3 \text{ D}_{\text{Fe}}} \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{5 \text{ mol Fe}^{2+}} \frac{1,00 \text{ dm}^3 \text{ D}_{\text{Mn}}}{0,020 \text{ mol MnO}_4^-} = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 = 40,0 \text{ cm}^3 \text{ D}_{\text{Mn}}$$

5. a) En el laboratorio se dispone de una disolución de ácido clorhídrico concentrado del 34,90 % en masa y densidad $1,175 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. ¿Cuál es su concentración?
 b) Calcula el volumen de la disolución de ácido clorhídrico concentrado necesario para preparar 500 mL de ácido clorhídrico de concentración $0,45 \text{ mol/dm}^3$, explicando detalladamente el material y procedimiento empleado.

(P.A.U. Jun. 11)

Solución:

a) Suponiendo que se tienen 100,0 g de disolución de HCl concentrado de $r = 34,90 \%$ y $\rho = 1,175 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$V(\text{D}) = \frac{m}{\rho} = \frac{100,0 \text{ g}}{1,175 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 85,11 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

$$n(\text{HCl}) = 34,90 \text{ g HCl} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,46 \text{ g Cl}} = 0,957 \text{ mol HCl}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{0,957 \text{ mol HCl}}{85,11 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ D}} = 11,25 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

b) Cálculos: Tomando 2 cifras significativas.

En $0,500 \text{ dm}^3$ de disolución de HCl de concentración $0,45 \text{ mol/dm}^3$ hay

$$n(\text{HCl}) = 0,45 \text{ mol HCl / dm}^3 \text{ D} \cdot 0,500 \text{ dm}^3 \text{ D} = 0,23 \text{ mol HCl}$$

El volumen de disolución concentrada que hay que medir es:

$$V'(\text{D}) = 0,23 \text{ mol} \frac{\text{HCl}}{11,25 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}} = 0,020 \text{ dm}^3 = 20 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento: Como la disolución concentrada de ácido clorhídrico deja escapar vapor de HCl, es más seguro realizar la preparación dentro de una vitrina de gases.

En una probeta de 25 cm^3 se miden 20 cm^3 de la disolución concentrada. En otra de 500 cm^3 se echan unos 300 cm^3 de agua y se añaden lentamente los 20 cm^3 de la disolución concentrada. Después se echa agua hasta que llegue a 500 cm^3 . Se agita con una varilla de vidrio para homogeneizar. Se pasa la disolución obtenida a un frasco de 500 cm^3 y se etiqueta el frasco con HCl $0,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y la fecha de preparación.

(Si la concentración de la disolución fuese más precisa habría que emplear material de mayor precisión, como una pipeta de 20 cm^3 y un matraz aforado de 500 cm^3)

Material: Probetas de 25 cm^3 (1) y de 500 cm^3 (1), vaso de precipitados de 500 cm^3 (1), frasco lavador (1), frascos de 500 cm^3 con tapa (1) y etiquetas.

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

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

Algunos cálculos se hicieron con una [hoja de cálculo](#) OpenOffice (o LibreOffice) 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