QUÍMICA

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

OPCIÓN A

1. 1.1. Dados los siguientes elementos: B, O, C y F, ordénelos en orden creciente según el primer potencial de ionización. Razone la respuesta.
1.2. Agrupe las especies que son isoelectrónicas: O^{2-}, C, F^-, Na^+, Ge^{2+}, B^-, Zn. Razone la respuesta.

2. 2.1. Formule: benceno, etanoato de metilo, 2-butanol y nombre: CH_3-CH_2-CH_2-CHO y CH_3-O-CH_3.
2.2. Razone el tipo de isomería que presenta el compuesto 2-hidroxipropanoico, de fórmula química: CH_3-CH(OH)-COOH. Señale e indique el nombre de los grupos funcionales que presenta.

3. 3.1. Considere la siguiente reacción: $Br_2(g) \rightleftarrows 2\,Br(g)$. Cuando 1,05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0,980 L a una temperatura de 1873 K se disocia el 1,20 % de Br_2. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.
3.2. Calcule la masa de cobre que se puede obtener al reaccionar 200 mL de disolución de sulfato de cobre(II) al 20 % en peso y densidad 1,10 g·mL^{-1} con suficiente hierro, teniendo en cuenta que en la reacción también se produce sulfato de hierro(II).

4. 4.1. Sabiendo que a 25 ℃ la $K_s(BaSO_4)$ es $1{,}1\cdot10^{-10}$, determine la solubilidad de la sal en g·L^{-1}.
4.2. Si 250 mL de $BaCl_2$ 0,0040 M se añaden a 500 mL de K_2SO_4 0,0080 M y suponiendo que los volúmenes son aditivos, indique si se formará precipitado o no.

5. A 25 ℃ y empleando un electrodo de plata y otro de cinc, disoluciones de Zn^{2+}(1,0 M) y Ag^+(1,0 M) y una disolución de KNO_3 2,0 M como puente salino, se construye en el laboratorio la siguiente pila:
Zn(s) | Zn^{2+}(aq) ⋮ Ag^+(aq) | Ag(s). Datos: $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V y $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0{,}80$ V.
5.1. Escribir las semirreacciones que ocurren en cada electrodo y la ecuación de la reacción iónica global, calculando también la fuerza electromotriz de la pila.
5.2. Haga un dibujo-esquema detallado de la pila, indique el ánodo y cátodo, y el sentido en el que circulan los electrones, así como los iones del puente salino.

OPCIÓN B

1. 1.1. Considere el siguiente proceso en equilibrio: $N_2F_4(g) \rightleftarrows 2\,NF_2(g)$; $\Delta H^\circ = 38{,}5$ kJ. Razone qué le ocurre al equilibrio si se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante.
1.2. Especifique qué orbitales híbridos utiliza el carbono en el eteno (C_2H_4), así como el tipo de enlaces que se forman en la molécula. Razone la respuesta.

2. Justifique si estas afirmaciones son correctas:
2.1. El producto de la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.
2.2. La presencia de un ion común disminuye la solubilidad de una sal ligeramente soluble.

3. En el laboratorio se puede preparar cloro gas haciendo reaccionar permanganato del potasio sólido con ácido clorhídrico concentrado.
3.1. En el transcurso de esta reacción redox se forma cloro, cloruro de manganeso(II), cloruro de potasio y agua. Escriba y ajuste la reacción molecular mediante el método del ion-electrón.
3.2. Calcule el volumen de cloro gas, a 20 ℃ y 1 atm (101,3 kPa), que se obtiene al hacer reaccionar 10 mL de ácido clorhídrico concentrado del 35,2 % en masa y densidad 1,175 g·mL^{-1} con un exceso de permanganato de potasio. Datos: $R = 0{,}082$ atm·L·K^{-1}·mol^{-1} = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}.

4. El naftaleno ($C_{10}H_8$) es un compuesto aromático sólido que se vende para combatir la polilla. La combustión completa de este compuesto para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ a 25 ℃ y 1 atm (101,3 kPa) desprende 5154 kJ·mol^{-1}.
4.1. Escriba las reacciones de formación del naftaleno y la reacción de combustión.
4.2. Calcule la entalpía estándar de formación del naftaleno e interprete su signo.
Datos: $\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) = -393{,}5$ kJ·mol^{-1}; $\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -285{,}8$ kJ·mol^{-1}

5. 5.1. ¿Cuántos mL de una disolución de NaOH 0,610 M se necesitan para neutralizar 20,0 mL de una disolución de H_2SO_4 0,245 M? Indique la reacción que tiene lugar y justifique el pH en el punto de equivalencia.
5.2. Nombre el material necesario y describa el procedimiento experimental para llevar a cabo la valoración.

Soluciones

OPCIÓN A

1.- a) Dados los siguientes elementos: B, O, C y F, ordénalos en orden creciente según el primer potencial de ionización. Razona la respuesta.
b) Agrupa las especies que son isoelectrónicas: O^{2-}, C, F^-, Na^+, Ge^{2+}, B^-, Zn. Razona la respuesta.

(P.A.U. Jun. 14)

Solución:

a) La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo a cada átomo de un mol de átomos de un elemento en fase gaseosa y en estado fundamental.
Corresponde a la entalpía del proceso: $A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$ $\Delta H = I$ (= Energía de ionización)
Es una propiedad periódica. Aumenta a medida que se avanza en el período hasta hacerse máxima para los gases nobles, debido al aumento de la carga nuclear efectiva y la disminución del radio atómico.

$$I(B) < I(C) < I(O) < I(F)$$

b) Las especies isoelectrónicas son las que tienen el mismo número de electrones. Para un átomo neutro, el número de electrones es igual al número de protones que se indica en el número atómico. Los iones positivos han perdido tantos electrones como indica su carga y los negativos han ganado electrones.
Los números atómicos y número de electrones de cada especie se muestra en la siguiente tabla:

Especie	O^{2-}	C	F^-	Na^+	Ge^{2+}	B^-	Zn
Número atómico	8	6	9	11	32	5	30
Número de electrones	10	6	10	10	30	6	30

Por tanto son isoelectrónicos:
Los iones óxido (O^{2-}), fluoruro (F^-) y sodio (Na^+) con 10 electrones.
El carbono (C) y el ion boruro(1-) (B^-), con 6 electrones.
El cinc (Zn) y el ion germanio(II) (Ge^{2+}) con 30 electrones.

2. a) Formula: benceno, etanoato de metilo, 2-butanol y nombre: CH_3-CH_2-CH_2-CHO y CH_3-O-CH_3.
b) Razona el tipo de isomería que presenta el compuesto 2-hidroxipropanoico, de fórmula química: CH_3-CH(OH)-COOH. Señala e indica el nombre de los grupos funcionales que presenta.

(P.A.U. Jun. 14)

Solución:

a.1) Benceno: (C_6H_6)

a.2) Etanoato de metilo: CH_3-COO-CH_3
a.3) 2-Butanol (butan-2-ol): CH_3-CHOH-CH_2-CH_3
a.4) CH_3-CH_2-CH_2-CHO: butanal
a.5) CH_3-O-CH_3: dimetiléter (o metoximetano).

b) El ácido 2-hidroxipropanoico, $CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COOH$, tiene isomería óptica porque tiene un carbono asimétrico.
El carbono 2 está unido a cuatro grupos distintos: hidrógeno (-H), carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH) y metilo (-CH_3).

3. a) Considera la siguiente reacción: $Br_2(g) \rightleftarrows 2\ Br(g)$. Cuando 1,05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0,980 dm³ a una temperatura de 1873 K se disocia el 1,20 % de Br_2. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

b) Calcula la masa de cobre que se puede obtener al reaccionar 200 cm³ de disolución de sulfato de cobre(II) al 20 % en peso y densidad 1,10 g/cm³ con suficiente hierro, teniendo en cuenta que en la reacción también se produce sulfato de hierro(II).

(P.A.U. Jun. 14)

Rta.: a) $K_c = 6{,}25 \cdot 10^{-4}$; b) $m(Cu) = 17{,}5$ g Cu.

Datos		***Cifras significativas: 3***
Gas:	Volumen	$V = 0{,}980$ dm³
	Temperatura	$T = 1873$ K
Cantidad inicial de Br_2		$n_0(Br_2) = 1{,}05$ mol Br_2
Grado de disociación		$\alpha = 1{,}20\ \% = 0{,}0120$
Incógnitas		
Constante del equilibrio K_c		K_c
Otros símbolos		
Cantidad de Br_2 que se ha disociado		$n_d(Br_2)$
Ecuaciones		
Concentración de la sustancia X		$[X] = n(X) / V$
Grado de disociación		$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$
Constantes del equilibrio: $a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$		$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$

Solución:

La ecuación de disociación química del bromo es:

$$Br_2(g) \rightleftarrows 2\ Br(g)$$

Se han disociado:

$$n_d(Br_2) = \alpha \cdot n_0(Br_2) = 0{,}0120 \cdot 1{,}05\ [\text{mol } Br_2] = 0{,}0126 \text{ mol } Br_2 \text{ disociados}$$

Por la estequiometría de la reacción, las cantidades de bromo atómico formado y en equilibrio son:

		Br_2	$\rightleftarrows$	2 Br	
Cantidad inicial	n_0	1,05		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0126	$\rightarrow$	0,0252	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	1,05 − 0,01 = 1,04		0,0252	mol
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$	1,04 / 0,980 = 1,06		0,0257	mol/dm³

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

$$K_c = \frac{[Br]_e^2}{[Br_2]_e} = \frac{(0{,}025)^2}{1{,}06} = 6{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

Datos		***Cifras significativas: 3***
Disolución de ácido clorhídrico:	Volumen	$V_d(HCl) = 10{,}0$ cm³
	Riqueza	$r = 35{,}2\ \%$

Datos		***Cifras significativas: 3***
	Densidad	ρ = 1,175 g/cm³
Gas cloro:	Temperatura	T = 20 ℃ = 293 K
	Presión	p = 101,3 kPa = 1,013·10⁵ Pa
Constante de los gases ideales		R = 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹
Masa molar del ácido clorhídrico		M(HCl) = 36,5 g/mol
Incógnitas		
Volumen de cloro a 20 ℃ y 1 atm		$V(Cl_2)$
Ecuaciones		
De estado de los gases ideales		$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación: $2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

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

$$10\ Cl^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Sumando 2 K^+ y 6 Cl^- a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:

$$2\ KMnO_4(aq) + 16\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 5\ Cl_2(g) + 8\ H_2O(l)$$

b) La cantidad de ácido clorhídrico que hay en 10 cm³ de disolución es:

$$n(\text{HCl}) = 10{,}0\ \text{cm}^3\ \text{D HCl}\ \frac{1{,}175\ \text{g D HCl}}{1{,}00\ \text{cm}^3\ \text{D HCl}}\ \frac{35{,}2\ \text{g HCl}}{100\ \text{g D HCl}}\ \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 0{,}113\ \text{mol HCl}$$

La cantidad de gas cloro que se obtiene en la reacción es

$$n(\text{Cl}_2) = 0{,}113\ \text{mol HCl}\ \frac{5\ \text{mol Cl}_2}{16\ \text{mol HCl}} = 0{,}035\ 4\text{mol Cl}_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, ocuparán un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0{,}035\ 4\text{mol Cl}_2 \cdot 8{,}31\ \text{J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293\ \text{K}}{1{,}013 \cdot 10^5\ \text{Pa}} = 8{,}53 \cdot 10^{-4}\ \text{m}^3 = 0{,}853\ \text{dm}^3\ \text{Cl}_2$$

4. a) Sabiendo que a 25 ℃ la $K_s(BaSO_4)$ es 1,1·10⁻¹⁰, determina la solubilidad de la sal en g/dm³.
   b) Si 250 cm³ de $BaCl_2$ de concentración 0,0040 mol/dm³ se añaden a 500 cm³ de K_2SO_4 de concentración 0,0080 mol/dm³ y suponiendo que los volúmenes son aditivos, indica si se formará precipitado o no.

(P.A.U. Jun. 14)

Rta.: a) s' = 2,4·10⁻³ g/dm³; b) Sí. 1,3·10⁻³ · 5,3·10⁻³ > K_s

Datos	***Cifras significativas: 2***
Producto de solubilidad del $BaSO_4$	K_s = 1,1·10⁻¹⁰
Volumen disolución de $BaCl_2$	V_1 = 250 cm³ = 0,25 dm³
Volumen disolución K_2SO_4	V_2 = 500 cm³ = 0,50 dm³
Concentración de la disolución del $BaCl_2$	$[BaCl_2]_0$ = 0,0040 mol/dm³
Concentración del K_2SO_4	$[K_2SO_4]_0$ = 0,0080 mol/dm³
Masa molar del sulfato de bario	$M(BaSO_4)$ = 233 g/mol

Incógnitas

Solubilidad del sulfato de bario en g/dm³	s'
Si se formará precipitado	Q

Otros símbolos

Solubilidad del sulfato de bario en mol/dm³	s

Ecuaciones

Concentración molar (mol/dm³)	$s = n / V = s' / M$
Producto de solubilidad del equilibrio: $B_bA_a(s) \rightleftharpoons b\,B^{\beta+}(aq) + a\,A^{\alpha-}(aq)$	$K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

		$BaSO_4$	$\rightleftharpoons$	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$			s	s	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [SO_4^{2-}]_e = s \cdot s = s^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$$

La solubilidad del sulfato de bario es

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol BaSO}_4/\text{dm}^3\ \text{D}$$

que se puede expresar en g/dm³:

$$s' = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol BaSO}_4/\text{dm}^3\ \text{D}\ \frac{233\ \text{g BaSO}}{1\ \text{mol BaSO}} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{g/dm}^3\ \text{D}$$

b) Las sales de las disoluciones están totalmente disociadas.

$$BaCl_2(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

$$K_2SO_4(s) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\,K^+(aq)$$

Las concentraciones iniciales de los iones son:

$$[Ba^{2+}]_0 = [BaCl_2]_0 = 0{,}0040\ \text{mol/dm}^3$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = [BaSO_4]_0 = 0{,}0080\ \text{mol/dm}^3$$

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

$$[Ba^{2+}] = \frac{n(Ba^{2+})}{V_T} = \frac{0{,}25\ \text{dm}^3 \cdot 0{,}004\ 0\text{mol Ba}^{2+}/\text{dm}^3}{(0{,}25 + 0{,}50)\ \text{dm}^3} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol Ba}^{2+}/\text{dm}^3$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V_T} = \frac{0{,}50\ \text{dm}^3 \cdot 0{,}008\ 0\text{mol SO}_4^{2-}/\text{dm}^3}{(0{,}25 + 0{,}50)\ \text{dm}^3} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$$

Se formará precipitado si $Q = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > K_s$

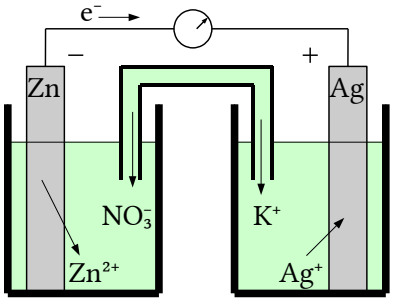
$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}3 \cdot 10^{-3} = 7{,}1 \cdot 10^{-6} > 1{,}1 \cdot 10^{-10}$$

y, por tanto, se forma precipitado.

5. A 25 ℃ y empleando un electrodo de plata y otro de cinc, disoluciones de Zn^{2+}(1,0 M) y Ag^{+}(1,0 M) y una disolución de KNO_3 de concentración 2,0 mol/dm³ como puente salino, se construye en el laboratorio la siguiente pila: Zn(s) | Zn^{2+}(aq) ⋮ Ag^{+}(aq) | Ag(s)
   a) Escribe las semirreacciones que ocurren en cada electrodo y la ecuación de la reacción iónica global, calculando también la fuerza electromotriz de la pila.
   b) Haz un dibujo-esquema detallado de la pila, indica el ánodo y cátodo, y el sentido en el que circulan los electrones, así como los iones del puente salino.

   Datos: $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V; $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0{,}80$ V. *(P.A.U. Jun. 14)*

Solución:



Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en U, cables con pinzas, voltímetro.
Reactivos: láminas de plata y cinc pulidas, disoluciones de sulfato de cinc de concentración 1 mol/dm³ y nitrato de plata de concentración 1 mol/dm³. Disolución de nitrato de potasio de concentración 2 mol/dm³ para el puente salino.

(Cátodo +) reducción:	$2\ Ag^{+} + 2\ e^{-}$	$\longrightarrow 2\ Ag$	$E^{\circ} = 0{,}80$ V
(Ánodo −) oxidación:	Zn	$\longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-}$	$E^{\circ} = 0{,}76$ V
Reacción global:	$Zn + 2\ Ag^{+}$	$\longrightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag$	$E^{\circ} = 1{,}56$ V

Los electrones circulan del polo negativo (ánodo Zn) al polo positivo (cátodo Ag).
En el puente salino, los cationes K^{+} circulan hacia la disolución que contiene iones plata (para compensar la pérdida de iones plata que se han depositado) y los aniones NO_3^{-} se dirigen hacia la disolución que contiene iones cinc (que están en exceso).

OPCIÓN B

1. a) Considera el siguiente proceso en equilibrio: $N_2F_4(g) \rightleftarrows 2\ NF_2(g)$; $\Delta H^{\circ} = 38{,}5$ kJ. Razona qué le ocurre al equilibrio si se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante.
   b) Especifica qué orbitales híbridos utiliza el carbono en el eteno (C_2H_4), así como el tipo de enlaces que se forman en la molécula. Razona la respuesta.

   (P.A.U. Jun. 14)

Solución:

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

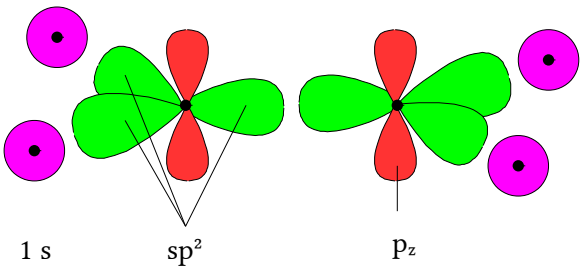
$$K_p = \frac{p_e^2(NF_2)}{p_e(N_2F_4)} = \frac{\left(x_e(NF_2)\cdot p_t\right)^2}{x_e(N_2F_4)\cdot p_t} = \frac{x_e^2(NF_2)}{x_e^2(N_2F_4)}\ p_t$$

en donde x(gas) es la fracción molar de cada gas y p_t es la presión total en el interior del recipiente.
La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, el volumen o la presión.
Si se disminuye la presión total, para que K_p permanezca constante, o bien deberá aumentar la fracción molar del NF_2 que aparece en el numerador, o bien disminuir la fracción molar de N_2F_4 en el denominador. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más NF_2 y menos N_2F_4.

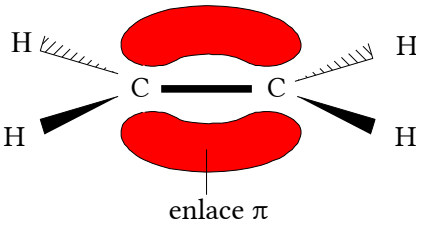
Solución:

b) La configuración fundamental del carbono $Z = 6$ es $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$

Pero, debido a que la formación de dos enlaces más compensa la energía de excitación, antes de formar enlaces, pasa a la configuración excitada, [He] $2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$, con cuatro electrones desapareados que pueden formar cuatro enlaces covalentes.



Se produce una hibridación sp^2: aparecen tres híbridos sp^2 formados por combinación de un orbital s y dos orbitales p, (p_x y p_y) y queda sin hibridar el orbital p_z. Habrá un electrón desapareado en cada híbrido y también en el orbital p_z. Estos híbridos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. En los enlaces C – H, se superponen un orbital híbrido sp^2 del carbono con el orbital 1s del hidrógeno dando lugar a un enlace σ. En el enlace C – C se superponen dos orbitales híbridos, uno de cada átomo de carbono, para dar lugar a otro enlace σ. Pero también se superponen los dos orbitales p_z de los dos carbones, dando lugar a un enlace π fuera de la línea que une los dos átomos de carbono.



2. Justifica si estas afirmaciones son correctas:
   a) El producto de la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.
   b) La presencia de un ion común disminuye la solubilidad de una sal ligeramente soluble.

(P.A.U. Jun. 14)

Solución:

a) Correcta. Cuando un ácido HA débil se disuelve en agua, se ioniza parcialmente en iones A^- y H^+. El ion hidrógeno se une a una molécula de agua para formar el ion oxonio H_3O^+.

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La constante de acidez del ácido AH débil, en función de las concentraciones, es:

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e}$$

La base conjugada, según la teoría de Brönsted y Lowry, es el ion A^-. En disoluciones de las sales del ácido HA, el ion A^- se encuentra en equilibrio que se puede expresar por

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$$

La constante de basicidad de esta base es

$$K_b = \frac{[HA]_e \cdot [OH^-]_e}{[A^-]_e}$$

Si multiplicamos ambas constantes, obtenemos

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} \cdot \frac{[HA]_e \cdot [OH^-]_e}{[A^-]_e} = [H^+]_e \cdot [OH^-]_e = K_w$$

la constante de ionización del agua que vale $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

Solución:

b) Verdadera. La solubilidad disminuye en presencia de un ion común.
Para una sal poco soluble, por ejemplo el cloruro de plata, el sólido se encuentra en equilibrio con los iones disueltos.

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

La solubilidad *s* (concentración de la disolución saturada), se puede calcular de la expresión de la constante de equilibrio:

		AgCl	⇌	Cl^-	Ag^+	
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$			s	s	mol/dm³

$$K_s = [Cl^-] \cdot [Ag^+] = s \cdot s = s^2$$

El cloruro de sodio es un electrolito fuerte que, en disoluciones diluidas, está totalmente disociado.

$$NaCl(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Al añadir a una disolución de cloruro de plata en equilibrio una cantidad de cloruro de sodio, que se disuelve totalmente, el equilibrio se desplaza, siguiendo la ley de Le Chatelier, en el sentido de consumir el ion cloruro extra y de formar mayor cantidad de precipitado de cloruro de plata, dejando menos iones plata en la disolución.

3. En el laboratorio se puede preparar cloro gas haciendo reaccionar permanganato del potasio sólido con ácido clorhídrico concentrado.
   a) En el transcurso de esta reacción redox se forma cloro, cloruro de manganeso(II), cloruro de potasio y agua. Escribe y ajusta la reacción molecular mediante el método del ion-electrón.
   b) Calcula el volumen de cloro gas, a 20 ℃ y 1 atm (101,3 kPa), que se obtiene al hacer reaccionar 10 cm³ de ácido clorhídrico concentrado del 35,2 % en masa y densidad 1,175 g/cm³ con un exceso de permanganato de potasio.

   Datos: R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹. *(P.A.U. Jun. 14)*

   Rta.: a) $2\ KMnO_4 + 16\ HCl \longrightarrow 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O(l)$; b) V = 0,8537 dm³ Cl_2.

Datos			***Cifras significativas: 3***
Disolución de ácido clorhídrico:		Volumen	$V_d(HCl)$ = 10,0 cm³
		Riqueza	r = 35,2 %
		Densidad	ρ = 1,175 g/cm³
Gas cloro:	Temperatura		T = 20 ℃ = 293 K
	Presión		p = 101,3 kPa = 1,013·10⁵ Pa
Constante de los gases ideales			R = 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹
Masa molar del ácido clorhídrico			$M(HCl)$ = 36,5 g/mol
Incógnitas			
Volumen de cloro a 20 ℃ y 1 atm			$V(Cl_2)$
Ecuaciones			
De estado de los gases ideales			$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación: $2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-$

Reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

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

$$10\ Cl^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Sumando 2 K^+ y 6 Cl^- a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:

$$2\ KMnO_4(aq) + 16\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 5\ Cl_2(g) + 8\ H_2O(l)$$

b) La cantidad de ácido clorhídrico que hay en 10 cm³ de disolución es:

$$n(HCl) = 10{,}0\ cm^3\ D\ HCl\ \frac{1{,}175\ g\ D\ HCl}{1{,}00\ cm^3\ D\ HCl}\ \frac{35{,}2\ g\ HCl}{100\ g\ D\ HCl}\ \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ g\ HCl} = 0{,}113\ mol\ HCl$$

La cantidad de gas cloro que se obtiene en la reacción es

$$n(Cl_2)=0{,}113\ \text{mol HCl}\ \frac{5\ \text{mol}\ Cl_2}{16\ \text{mol HCl}}=0{,}035\ 4\text{mol}\ Cl_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, ocuparán un volumen de:

$$V=\frac{n\cdot R\cdot T}{p}=\frac{0{,}035\ 4\text{mol}\ Cl_2\cdot 8{,}31\ \text{J·mol}^{-1}\cdot \text{K}^{-1}\cdot 293\ \text{K}}{1{,}013\cdot 10^5\ \text{Pa}}=8{,}53\cdot 10^{-4}\ \text{m}^3=0{,}853\ \text{dm}^3\ Cl_2$$

4. El naftaleno ($C_{10}H_8$) es un compuesto aromático sólido que se vende para combatir la polilla. La combustión completa de este compuesto para producir CO_2(g) y H_2O(l) a 25 ℃ y 1 atm (101,3 kPa) desprende 5154 kJ·mol⁻¹.
   a) Escribe las reacciones de formación del naftaleno y la reacción de combustión.
   b) Calcula la entalpía estándar de formación del naftaleno e interpreta su signo.
   Datos: $\Delta H_f°(CO_2(g))$ = −393,5 kJ·mol⁻¹; $\Delta H_f°(H_2O(l))$ = −285,8 kJ·mol⁻¹. *(P.A.U. Jun. 14)*
   Rta.: b) $\Delta H_f°(C_{10}H_8)$ = 75,8 kJ/mol $C_{10}H_8$.

Datos	***Cifras significativas: 4***
$C_{10}H_8(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 10\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$	$\Delta H_c°(C_{10}H_8)$ = −5154 kJ/mol
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_f°(CO_2)$ = −393,5 kJ/mol
$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	$\Delta H_f°(H_2O)$ = −285,8 kJ/mol
Incógnitas	
Entalpía de formación del naftaleno	$\Delta H_f°(C_{10}H_8)$
Ecuaciones	
Ley de Hess	$\Delta H° = \Delta H°(\text{prod.}) - \Delta H°(\text{react.})$

Solución:

a) Ecuación de combustión del naftaleno:

$$C_{10}H_8(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 10\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l) \quad \Delta H_c° = -5154\ \text{kJ/mol}$$

La ecuación de combustión del carbono sólido (grafito) coincide con la ecuación de formación del CO_2(g).
Ecuaciones de formación:

$10\ C(s) + 4\ H_2(g) \rightarrow C_{10}H_8(s)$	$\Delta H_f°(C_{10}H_8)$
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_f°(CO_2)$ = −393,5 kJ/mol
$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	$\Delta H_f°(H_2O)$ = −285,5 kJ/mol

b) Por la ley de Hess,

$$\Delta H_c°(C_{10}H_8) = 10\ \Delta H_f°(CO_2) + 4\ \Delta H_f°(H_2O) - (\Delta H_f°(C_{10}H_8) + 12\ \Delta H_f°(O_2))$$

$$-5154\ [\text{kJ}] = (10\ [\text{mol}\ CO_2]\ (-393{,}5\ [\text{kJ/mol}\ CO_2] + 4\ [\text{mol}\ H_2O]\ (-285{,}8\ [\text{kJ/mol}\ H_2O])) - (\Delta H_f°(C_{10}H_8))$$

$$\Delta H_f°(C_{10}H_8) = 75{,}8\ \text{kJ/mol}\ C_{10}H_8$$

El signo positivo indica que la reacción de formación es endotérmica.

5. a) ¿Cuántos cm³ de una disolución de NaOH de concentración 0,610 mol/dm³ se necesitan para neutralizar 20,0 cm³ de una disolución de H_2SO_4 de concentración 0,245 mol/dm³? Indica la reacción que tiene lugar y justifica el pH en el punto de equivalencia.
   b) Nombra el material necesario y describe el procedimiento experimental para llevar a cabo la valoración.
   (P.A.U. Jun. 14)
   Rta.: a) V = 16,1 cm³ D.

Solución:

a) La reacción ajustada es

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Cálculos: Para neutralizar 20,0 cm³ de H_2SO_4 de concentración 0,245 mol/dm³ se necesitarán:

$$V = 20{,}0\ \text{cm}^3\ \text{D}\ H_2SO_4\ \frac{0{,}245\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1000\ \text{cm}^3\ \text{D}\ H_2SO_4}\ \frac{2\ \text{mol}\ NaOH}{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}\ \frac{1000\ \text{cm}^3\ \text{D}\ NaOH}{0{,}610\ \text{mol}\ NaOH} = 16{,}1\ \text{cm}^3\ \text{D}\ NaOH$$

El pH en el punto de equivalencia será 7, ya que teóricamente* todo el ácido ha sido neutralizado y solo habrá sulfato de sodio disuelto y agua. El producto iónico del agua es:

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

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

Cuando no hay exceso de ácido ni de base, las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido son iguales

$$[H^+] = [OH^-]$$

y la concentración de iones hidrógeno es:

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1{,}00 \cdot 10^{-14}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}\ \text{mol/dm}^3$$

por lo que el pH = -log[H`+] = 7,0
(* En la práctica el indicador ácido-base vira alrededor del punto de equivalencia con un margen de 1 unidad de pH, por lo que si usamos el indicador adecuado, azul de bromotimol, solo podemos decir que el pH estará comprendido entre 6 y 8)

Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 20,0 cm³ de disolución de H_2SO_4 y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se volverá de color amarillo. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,610 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 el erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de NaOH en pequeños chorros mientras se hace rotar al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a azul. Se anota el volumen de NaOH gastado (p. ej. 16,9 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con NaOH hasta el cero. Se miden otros 20,0 cm³ de H_2SO_4 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 la bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 16,5 cm³). Ahora se deja caer el NaOH gota a gota mientras se imprime al erlenmeyer un movimiento de rotación, hasta que el indicador vire de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como 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 20 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.

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: 04/03/22