

SETEMBRO 2012

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

1. Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 10, 15, 17 y 20, respectivamente. Indique:
 - 1.1. ¿Cuál tiene mayor potencial de ionización y cuál mayor radio atómico?
 - 1.2. La configuración electrónica de A, B, C⁻ y D²⁺. Razone las respuestas.
2. Aplicando la teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia, indique razonadamente, la geometría de las moléculas siguientes:
 - 2.1. NF₃.
 - 2.2. BF₃.
3. En un matraz de 5 L se introduce una mezcla de 0,92 moles de N₂ y 0,51 moles de O₂ y se calienta hasta 2 200 K, estableciéndose el equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$. Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno inicial:
 - 3.1. Calcule la concentración molar de todos los gases en el equilibrio a 2 200 K.
 - 3.2. Calcule el valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. El producto de solubilidad del cloruro de plomo(II) es $1,6\cdot 10^{-5}$ a 298 K
 - 4.1. Determine la solubilidad del cloruro de plomo(II) expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - 4.2. Se mezclan 200 mL de una disolución $1,0\cdot 10^{-3} \text{ M}$ de Pb(NO₃)₂ y 200 mL de una disolución de HCl de pH = 3. Suponiendo que los volúmenes son aditivos indique si precipitará cloruro de plomo(II).
5. Se construye una pila con las siguientes semiceldas: Cu²⁺/Cu y Zn²⁺/Zn cuyos potenciales estándar de reducción son +0,34 V y -0,76 V, respectivamente.
 - 5.1. Escribir las reacciones que ocurren en cada electrodo y la reacción global de la pila.
 - 5.2. Haga un esquema de la pila indicando todos los elementos necesarios para su funcionamiento y el sentido en el que circulan los electrones.

OPCIÓN B

1. Ponga un ejemplo, razonando las respuestas, de una molécula que contenga:
 - 1.1. Un carbono con hibridación sp.
 - 1.2. Un nitrógeno con hibridación sp³.
2. Para una disolución acuosa de un ácido HA de $K_a = 1\cdot 10^{-5}$, justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
 - 2.1. La constante de acidez de HA es menor que la constante de basicidad de su base conjugada.
 - 2.2. Si se diluye la disolución del ácido, su grado de disociación permanece constante.
3. Una muestra comercial e impura de 0,712 g de carburo de calcio (CaC₂) reacciona con exceso de agua produciendo etino e hidróxido de calcio. Si el volumen de etino (C₂H₂) recogido a 25 °C y 0,98 atm (99,3 kPa) fue de 0,25 L:
 - 3.1. Determine la masa en gramos de hidróxido de calcio formado.
 - 3.2. Calcule el porcentaje de pureza de la muestra comercial.Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Para el proceso $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Fe}(\text{s})$, calcule:
 - 4.1. La entalpía de la reacción en condiciones estándar y el calor desprendido al reaccionar 16,0 g de Fe₂O₃ con la cantidad suficiente de Al.
 - 4.2. La masa de óxido de aluminio que se obtiene en el apartado anterior.Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\,662 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -836 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5.
 - 5.1. ¿Qué volumen de disolución NaOH 0,1 M se necesita para neutralizar 10 mL de disolución de HCl 0,2 M? Justifique cuál será el pH en el punto de equivalencia.
 - 5.2. Describa el procedimiento experimental y nombre el material necesario para llevar a cabo la valoración.

Soluciones

OPCIÓN A

1. Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 10, 15, 17 y 20, respectivamente. Indica:
- ¿Cuál tiene mayor potencial de ionización y cuál mayor radio atómico?
 - La configuración electrónica de A, B, C⁻ y D²⁺. Razona las respuestas.

(P.A.U. Sep. 12)

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.

Para átomos del mismo grupo, disminuye al aumentar el radio atómico. El radio atómico aumenta con el número de niveles de energía.

Como regla sencilla, se dice que la energía de ionización aumenta en la tabla periódica hacia arriba y hacia la derecha. Como los elementos son Ne, P, Cl y Ca, el que se encuentra más arriba y a la derecha es el neón.

Respuesta: A

El radio atómico de un elemento se define como la mitad de la distancia internuclear en la molécula diatómica (si forma moléculas diatómicas) o de la distancia entre dos átomos en la estructura cristalina.

Las predicciones de la variación de radio atómico a lo largo de un período se basan en el efecto de la fuerza de atracción que ejerce la carga nuclear sobre los electrones externos haciendo que se aproximen al núcleo y den un tamaño menor.

Como regla sencilla, se dice que el radio atómico aumenta en la tabla periódica hacia abajo y hacia la izquierda. Como los elementos son Ne, P, Cl y Ca, el que se encuentra más abajo y a la izquierda es el calcio.

Respuesta: D

- b)
- | | |
|---|--|
| A: Z = 10. Neutro $\Rightarrow$ 10 electrones. | A: $1s^2 2s^2 2p^6$ |
| B: Z = 15. Neutro $\Rightarrow$ 15 electrones: | B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ |
| C ⁻ : Z = 17. Ion negativo $\Rightarrow$ 18 electrones: | C ⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ |
| D ²⁺ : Z = 20. Ion positivo $\Rightarrow$ 18 electrones: | D ²⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ |

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.

2. Aplicando la teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia, indica razonadamente, la geometría de las moléculas siguientes:

a) NF₃.

b) BF₃.

(P.A.U. Sep. 12)

Solución:

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 a que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta la 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

BF₃

NF₃

Átomo central	B	N
Configuración electrónica fundamental	$2s^2 2p_x^1$	$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
Configuración electrónica excitada	$2s^1 2p_x^1 2p_y^1$	$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
Diagrama de Lewis		
Pares σ	3	3
Pares π	0	0
Pares no enlazantes	0	1
Pares que se repelen	3	4
Disposición de los pares	triangular	tetraédrica
Ángulo de enlace	120°	107°
Forma de la molécula	triangular plana	piramidal achatada

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 trifluoruro de nitrógeno, está el átomo de nitrógeno en el centro del tetraedro y tres átomos de flúor en tres vértices, pero en el cuarto está un par no enlazante que no «se ve».

En la molécula de trifluoruro de boro, no existe ese par no enlazante y, por tanto, la molécula es triangular plana.

3. En un matraz de 5 L se introduce una mezcla de 0,92 moles de N_2 y 0,51 moles de O_2 y se calienta hasta 2 200 K, estableciéndose el equilibrio $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$. Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno inicial:
- Calcula la concentración molar de todos los gases en el equilibrio a 2 200 K.
 - Calcula el valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.
- 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. Sep. 12)
- Rta.:** a) $[N_2] = 0,182 \text{ mol/dm}^3$; $[O_2] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$; $[NO] = 0,0040 \text{ mol/dm}^3$; b) $K_p = K_c = 8,84 \cdot 10^{-4}$.

Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de N_2

Cantidad inicial de O_2

Grado de reacción

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Concentraciones molares de todos los gases en el equilibrio

Constantes de equilibrio

Otros símbolos

Cantidad de gas que ha reaccionado

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Grado de reacción

Cifras significativas: 3

$V = 5,00 \text{ dm}^3$

$T = 2200 \text{ K}$

$n_0(N_2) = 0,920 \text{ mol } N_2$

$n_0(O_2) = 0,510 \text{ mol } O_2$

$\alpha = 0,0109$

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

$n(N_2)$, $n(O_2)$, $n(NO)$

K_c , K_p

n_r

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$\alpha = n_r / n_0$

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

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

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

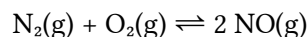
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

a) Han reaccionado:

$$n_r(N_2) = \alpha \cdot n_0(N_2) = 0,0109 \cdot 0,920 [\text{mol } N_2] = 0,0100 \text{ mol } N_2$$

La reacción ajustada es:



De la estequiometría de la reacción:

$$n_r(O_2) = n_r(N_2) = 0,0100 \text{ mol } O_2$$

$$n_r(NO) = 2 n_r(N_2) = 0,0200 \text{ mol } NO$$

		N_2	O_2	$\rightleftharpoons$	$2 NO$	
Cantidad inicial	n_0	0,920	0,510		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0100	0,0100	$\rightarrow$	0,0200	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,910	0,500		0,0200	mol
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$	0,182	0,100		0,00400	mol/dm ³

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = \frac{0,00400^2}{0,182 \cdot 0,100} = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones

$$K_p = \frac{p_e^2(NO)}{p_e(N_2) \cdot p_e(O_2)} = \frac{([NO]_e R \cdot T)^2}{[N_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [O_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = K_c = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (presiones en atm)}$$

4. El producto de solubilidad del cloruro de plomo(II) es $1,6 \cdot 10^{-5}$ a 298 K.

a) Determina la solubilidad del cloruro de plomo(II) expresada en mol/dm³.

b) Se mezclan 200 cm³ de una disolución de concentración $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ de $Pb(NO_3)_2$ y 200 cm³ de una disolución de HCl de pH = 3. Suponiendo que los volúmenes son aditivos indica si precipitará cloruro de plomo(II).

(P.A.U. Sep. 12)

Rta.: a) $s = 0,016 \text{ mol/dm}^3$; b) No. $5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (5,0 \cdot 10^{-4})^2 < 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Datos

Producto de solubilidad del $PbCl_2$

Volumen disolución de $Pb(NO_3)_2$

Concentración de la disolución del $Pb(NO_3)_2$

Volumen disolución de HCl

pH de la disolución de HCl

Incógnitas

Solubilidad del $PbCl_2$

Cifras significativas: 2

$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$V_1 = 200 \text{ cm}^3 = 0,20 \text{ dm}^3$$

$$[Pb(NO_3)_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$V_2 = 200 \text{ cm}^3 = 0,20 \text{ dm}^3$$

$$\text{pH} = 3,0$$

s

Incógnitas

Si se formará precipitado

Q

Ecuaciones

Concentración molar (mol/dm^3)

$$s = n / V = s' / M$$

pH

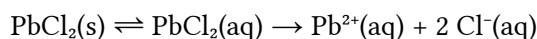
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Producto de solubilidad del equilibrio: $\text{B}_b\text{A}_a(\text{s}) \rightleftharpoons b \text{B}^{\beta+}(\text{aq}) + a \text{A}^{\alpha-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{A}^{\alpha-}]^a \cdot [\text{B}^{\beta+}]^b$$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es



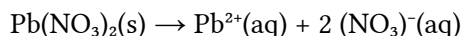
La constante de equilibrio K_s de solubilidad en función de las concentraciones es

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_e \cdot [\text{Cl}^-]_e^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Despejando la solubilidad s

$$s = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,016 \text{ mol/dm}^3$$

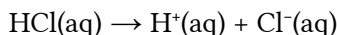
b) El nitrato de plomo(II) disuelto está totalmente dissociado.



La concentración inicial del ion Pb^{2+} es:

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

La ionización del HCl disuelto es



La concentración inicial de iones Cl^- es la misma que la de iones H^+ , que se calcula a partir del pH

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,0} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-]_0 = [\text{H}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Al mezclar ambas disoluciones, se diluyen. Como los volúmenes se consideran aditivos, el volumen de la mezcla es la suma de los volúmenes de cada disolución y las nuevas concentraciones son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{V_T} = \frac{0,20[\text{dm}^3] \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} [\text{mol Pb}^{2+}/\text{dm}^3]}{0,40[\text{dm}^3]} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+}/\text{dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_T} = \frac{0,20 \text{ dm}^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cl}^-/\text{dm}^3}{0,40 \text{ dm}^3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cl}^-/\text{dm}^3$$

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

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (5,0 \cdot 10^{-4})^2 = 1,3 \cdot 10^{-10} < 1,6 \cdot 10^{-5}$$

y, por tanto, no se forma precipitado.

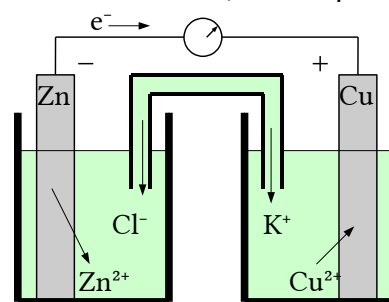
5. Se construye una pila con las siguientes semiceldas: Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn cuyos potenciales estándar de reducción son +0,34 V y -0,76 V, respectivamente.

a) Escribe las reacciones que ocurren en cada electrodo y la reacción global de la pila.

b) Haz un esquema de la pila indicando todos los elementos necesarios para su funcionamiento y el sentido en el que circulan los electrones.

(P.A.U. Sep. 12)

Solución:



Material: Vasos de precipitados de 100 cm³ (2), tubo en U, cables con pinzas, voltímetro.

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

(Cátodo +) reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34\text{ V}$

(Ánodo -) oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = 0,76\text{ V}$

Reacción global: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ $E^\circ = 1,10\text{ V}$

Los electrones circulan del polo negativo (ánodo Zn) al polo positivo (cátodo Cu)

OPCIÓN B

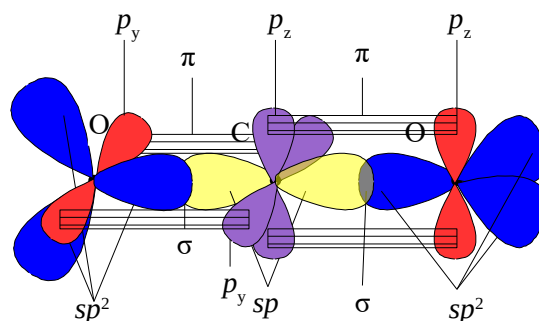
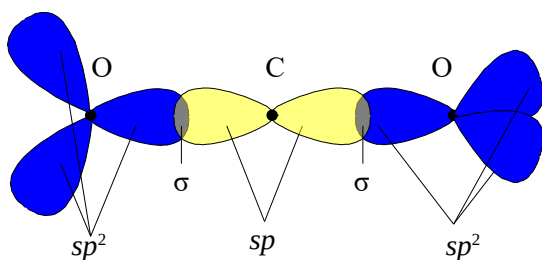
1. Pon un ejemplo, razonando las respuestas, de una molécula que contenga:

- Un carbono con hibridación sp.
- Un nitrógeno con hibridación sp³.

(P.A.U. Sep. 12)

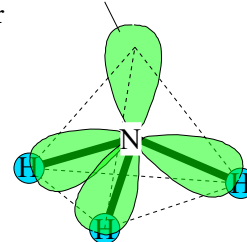
Solución:

a) La hibridación sp corresponde a un átomo central unido a otros dos átomos. Como el carbono (excitado) puede tener 4 electrones desapareados, en configuración [He] (2s)¹ (2p_x)¹ (2p_y)¹ (2p_z)¹, eso supone que, al menos, uno de los enlaces, debe ser múltiple. Las combinaciones posibles son un enlace triple junto a uno sencillo como en el [etino](#) H-C≡C-H, o dos enlaces dobles como en la molécula de dióxido de carbono O=C=O



El átomo de carbono tiene dos híbridos sp y dos orbitales atómicos p_y y p_z sin hibridar. Los híbridos sp están dirigidos en una línea recta en sentidos opuestos, dando ángulos de enlace de 180°. El solapamiento entre los híbridos sp del carbono y los orbitales sp² de los átomos de oxígeno da lugar a enlaces sigma σ. El orbital p_y sin hibridar del carbono se solapa con el orbital p_y sin hibridar de uno de los oxígenos formando un enlace π. El solapamiento del otro orbital sin hibridar del carbono p_z con el orbital p_z sin hibridar del otro oxígeno forma el otro enlace π.

Par no enlazante



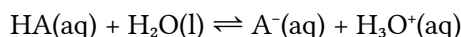
b) La hibridación sp³ se asigna a un átomo central de nitrógeno cuando está unido a otros cuatro átomos (ión amonio [NH₄]⁺), o a tres átomos (molécula de amoníaco NH₃). El átomo de nitrógeno tiene una configuración electrónica, (2s)² (2p_x)¹ (2p_y)¹ (2p_z)¹, y forma cuatro híbridos sp³, con un electrón desapareado en tres de los híbridos y un par de electrones en el cuarto. Estos híbridos están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro (en el caso del ión amonio), dando ángulos de enlace de 109,5° (aunque en el caso del amoníaco los ángulos son algo menores). En cada uno de los tres enlaces N-H, se superponen un orbital híbrido sp³ del carbono con el orbital 1s del hidrógeno dando lugar a un enlace σ. El par de electrones del cuarto híbrido sp³ es un par no enlazante.

2. Para una disolución acuosa de un ácido HA de K_a = 1·10⁻⁵, justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La constante de acidez de HA es menor que la constante de basicidad de su base conjugada.
- Si se diluye la disolución del ácido, su grado de disociación permanece constante.

Solución:

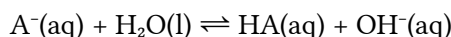
a) Falsa. Cuando un ácido HA débil se disuelve en agua, se ioniza parcialmente en iones A^- y H^+ . El ion hidrógeno se une a una molécula de agua para formar el ion oxonio H_3O^+ .



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



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 $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Como la constante de acidez del ácido vale $1 \cdot 10^{-5}$, la de su base conjugada vale

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-9} < K_a$$

que es menor.

b) Falsa. El grado de disociación α del ácido AH es el cociente entre la concentración de ácido disociado y la concentración inicial:

$$\alpha = \frac{[AH]_d}{[AH]_0} = \frac{[H^+]_d}{[AH]_0}$$

Si suponemos una concentración de ácido $[HA] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, la concentración de iones hidrógeno en el equilibrio se puede calcular de

		HA	$\rightleftharpoons$	H^+	A^-	
$[X]_0$	Concentración inicial	0,1		≈ 0	0	mol/dm ³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	x	$\rightarrow$	x	x	mol/dm ³
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,1 - x$		x	x	mol/dm ³

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 1 \cdot 10^{-5}$$

La concentración x de ácido débil disociado es despreciable frente a la concentración $0,1 \text{ mol/dm}^3$, $x \ll 0,1$

$$x \approx \sqrt{1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \ll 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

y el grado de disociación valdría:

$$\alpha = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,01 = 1 \%$$

Si se diluye a la cuarta parte, $[HA]' = 0,025 \text{ mol/dm}^3$,

$$x' \approx \sqrt{1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,025} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \ll 0,025 \text{ mol/dm}^3$$

y el nuevo grado de disociación sería:

$$\alpha' = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0,025} = 0,05 = 5 \%$$

Cuanto más diluida es la disolución, mayor es el grado de disociación.

(Si llamamos c_0 a la concentración de la disolución de ácido HA, la concentración c de ácido disociado se puede expresar en función de grado α de disociación como, $c = \alpha \cdot c_0$, y las concentraciones en el equilibrio serían

		HA	$\rightleftharpoons$	H ⁺	A ⁻	
[X] ₀	Concentración inicial	c_0		≈ 0	0	mol/dm ³
[X] _d	Concentración disociada o formada	$\alpha \cdot c_0$	$\rightarrow$	$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm ³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	$c_0 (1 - \alpha)$		$\alpha \cdot c_0$	$\alpha \cdot c_0$	mol/dm ³

$$K_a = \frac{[A^-]_e \cdot [H^+]_e}{[HA]_e} = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0 (1 - \alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si el grado de disociación α es suficientemente pequeño, $\alpha < 0,05 = 5 \%$, queda

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

y se ve que el grado de disociación aumenta cuanto menor sea la concentración inicial del ácido).

3. Una muestra comercial e impura de 0,712 g de carburo de calcio (CaC₂) reacciona con exceso de agua produciendo etino e hidróxido de calcio. Si el volumen de etino (C₂H₂) recogido a 25 °C y 0,98 atm (99,3 kPa) fue de 0,25 L:

- a) Determina la masa en gramos de hidróxido de calcio formado.
b) Calcula el porcentaje de pureza de la muestra comercial.

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. Sep. 12)

Rta.: a) $m = 0,74 \text{ g Ca(OH)}_2$; b) $r = 90 \%$.

Datos

Masa de la muestra

Gas etino: Presión

Temperatura

Volumen

Constante de los gases ideales

Masa molar: Carburo de calcio

Hidróxido de calcio

Cifras significativas: 3

$m = 0,712 \text{ g}$

$p = 0,980 \text{ atm} = 9,93 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$

$V = 0,25 \text{ dm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$M(\text{CaC}_2) = 64,1 \text{ g/mol}$

$M(\text{Ca(OH)}_2) = 74,1 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Masa de hidróxido de calcio formado

$m(\text{Ca(OH)}_2)$

Porcentaje de pureza de la muestra

$r'(\text{CaC}_2)$

Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

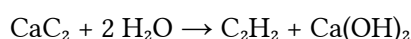
$n = m / M$

De estado de los gases ideales

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

Solución:

a) La ecuación química ajustada es:



Cantidad de $C_2H_2(g)$ obtenida (supuesto comportamiento ideal)

$$n(C_2H_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{9,93 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol } C_2H_2$$

La cantidad de hidróxido de calcio formada es la misma, por lo que la masa será

$$m(Ca(OH)_2) = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Ca(OH)_2 \cdot 74,1 \text{ g/mol} = 0,741 \text{ g } Ca(OH)_2$$

b) Masa de CaC_2 que reaccionó:

$$m(CaC_2) = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol } C_2H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaC_2}{1 \text{ mol } C_2H_2} \cdot \frac{64,1 \text{ g } CaC_2}{1 \text{ mol } CaC_2} = 0,641 \text{ g } CaC_2$$

Porcentaje de carburo de calcio en la muestra es:

$$r(CaC_2) = \frac{0,641 \text{ g } CaC_2}{0,712 \text{ g muestra}} = 0,900 = 90,0 \% \text{ de } CaC_2 \text{ en la muestra.}$$

4. Para el proceso $Fe_2O_3(s) + 2 Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2 Fe(s)$, calcula:

a) La entalpía de la reacción en condiciones estándar y el calor desprendido al reaccionar 16,0 g de Fe_2O_3 con la cantidad suficiente de Al.

b) La masa de óxido de aluminio que se obtiene en el apartado anterior.

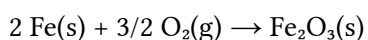
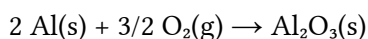
Datos: $\Delta H_f^\circ(Al_2O_3) = -1662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) = -836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(P.A.U. Sep. 12)

Rta.: a) $\Delta H^\circ = -826 \text{ kJ}$; $Q = 82,8 \text{ kJ}$; b) $m = 10,2 \text{ g } Al_2O_3$.



Datos



Masa de óxido de hierro(III)

Masa molar: Óxido de hierro(III)

Óxido de aluminio

Cifras significativas: 4

$$\Delta H_f^\circ(Al_2O_3) = -1662 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) = -836 \text{ kJ/mol}$$

$$m(Fe_2O_3) = 16,00 \text{ g}$$

$$M(Fe_2O_3) = 159,7 \text{ g/mol}$$

$$M(Al_2O_3) = 102,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Entalpía de la reacción

$$\Delta H^\circ$$

Calor desprendido al reaccionar 16 g de óxido de hierro(III)

$$Q$$

Masa de óxido de aluminio obtenida

$$m(Al_2O_3)$$

Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles)

$$n$$

Ecuaciones

Ley de Hess

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{prod.}) - \Delta H^\circ(\text{react.})$$

Solución:

a) Ecuación:



La entalpía de formación de los elementos en estado normal es nula, por definición.

Por la ley de Hess,

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(Al_2O_3) + 2 \Delta H_f^\circ(Fe) - (\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) + 2 \Delta H_f^\circ(Al))$$

$$\Delta H^\circ = (-1662 \text{ [kJ]}) - (-836 \text{ [kJ]})$$

$$\Delta H^\circ = -826 \text{ kJ}$$

$$Q = 16,00 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{826 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 82,8 \text{ kJ}$$

b)

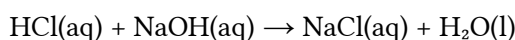
$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 16,00 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{102,0 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 10,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

5. a) ¿Qué volumen de disolución NaOH de concentración 0,1 mol/dm³ se necesita para neutralizar 10 cm³ de disolución de HCl de concentración 0,2 mol/dm³? Justifica cuál será el pH en el punto de equivalencia.
- b) Describe el procedimiento experimental y nombre el material necesario para llevar a cabo la valoración.

(P.A.U. Sep. 12)

Solución:

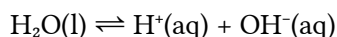
a) La reacción ajustada es



Cálculos: Para neutralizar 10 cm³ de HCl 0,20 mol/dm³ se necesitarán:

$$V = 10 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \cdot \frac{0,20 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}}{0,10 \text{ mol NaOH}} = 20 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}$$

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



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

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

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

y la concentración de iones hidrógeno es:

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

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 10 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 volverá de color amarillo. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de NaOH de concentración 0,10 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 19 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. 20,2 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 10 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 la bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,7 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 10 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: 20/03/22