

**QUÍMICA**

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

**OPCIÓN A**

- Complete las siguientes reacciones ácido-base e identifique los pares conjugados ácido-base:
  - $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons$
  - $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$
  - $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$
  - $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$
- Deduzca, a partir de los potenciales de reducción estándar si la siguiente reacción:  
 $2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$  tendrá lugar en ese sentido o en el inverso.  
Datos:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$
  - Razone si una molécula de fórmula  $\text{AB}_2$  debe ser siempre lineal.
- Se introduce  $\text{PCl}_5$  en un recipiente cerrado de 1 L de capacidad y se calienta a 493 K hasta descomponerse térmicamente según la reacción:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de 1 atm (101,3 kPa) y el grado de disociación 0,32. Calcule:
  - Las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio y sus presiones parciales.
  - El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .Dato:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Las entalpías de formación del butano(g), dióxido de carbono(g) y agua(l) a 1 atm (101,3 kPa) y 25 °C son  $-125,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Formule la reacción de combustión del butano y calcule:
  - El calor que puede suministrar una bombona que contiene 6 kg de butano.
  - El volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, que se consumirá en la combustión del butano contenido en la bombona.Dato:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- En la valoración de 20,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico se han gastado 18,1 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,125 M.
  - Calcule la molaridad de la disolución del ácido indicando la reacción que tiene lugar.
  - Indique el material y reactivos necesarios, así como el procedimiento para llevar a cabo la valoración.

**OPCIÓN B**

- Explique razonadamente el efecto sobre el equilibrio:  $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$   $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,
  - Si se añade CO.
  - Si se añade C.
  - Si se eleva la temperatura.
  - Si aumenta la presión.
- Formule los siguientes compuestos: 1-cloro-2-buteno, ácido 2-pentenodioico; butanoato de etilo; etanamida.
  - ¿Cuáles de ellos presentan isomería cis-trans? Razone la respuesta.
- ¿Qué concentración debe tener una disolución de amoníaco para que su pH sea de 10,35?
  - ¿Cuál será el grado de disociación del amoníaco en la disolución?Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$
- Empleando el método del ion electrón ajusté la ecuación química que corresponde a la siguiente reacción redox:  $\text{KClO}_3(\text{s}) + \text{SbCl}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{SbCl}_5(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - Calcule los gramos de  $\text{KClO}_3$  que se necesitan para obtener 200 g de  $\text{SbCl}_5$ , si el rendimiento de la reacción es del 50 %.
- Haga un esquema de una pila formada por un electrodo de cinc y un electrodo de plata, detallando cada uno de sus componentes, así como el material y reactivos necesarios para su construcción.
  - Indique las reacciones que tienen lugar, señalando que electrodo actúa como ánodo y cuál como estado, la reacción global y el potencial de la pila. Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ .

# Soluciones

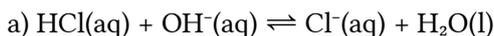
## OPCIÓN A

1. Completa las siguientes reacciones ácido-base e identifica los pares conjugados ácido-base:

- a)  $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons$
- b)  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$
- c)  $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$
- d)  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons$

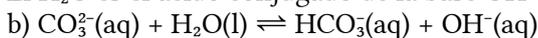
(P.A.U. Sep. 13)

### Solución:



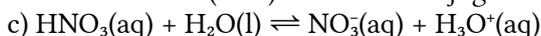
El ion cloruro  $\text{Cl}^-$  es la base conjugada del ácido clorhídrico HCl.

El  $\text{H}_2\text{O}$  es el ácido conjugado de la base  $\text{OH}^-$  (ion hidróxido).



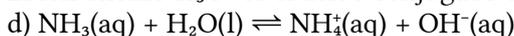
El ion hidrogenocarbonato  $\text{HCO}_3^-$  es el ácido conjugado de la base  $\text{CO}_3^{2-}$  (ion carbonato).

El ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) es la base conjugada del ácido  $\text{H}_2\text{O}$  (agua).



El ion nitrato  $\text{NO}_3^-$  es la base conjugada del ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ .

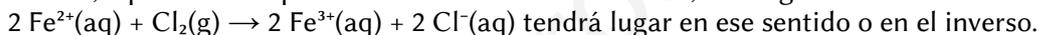
El ion oxonio  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ácido conjugado de la base  $\text{H}_2\text{O}$  (agua).



El ion amonio  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado de la base  $\text{NH}_3$  (amoníaco).

El ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) es la base conjugada del ácido  $\text{H}_2\text{O}$  (agua).

2. a) Deduce, a partir de los potenciales de reducción estándar, si la siguiente reacción:



b) Razona si una molécula de fórmula  $\text{AB}_2$  debe ser siempre lineal.

Datos:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$

(P.A.U. Set. 13)

### Solución:

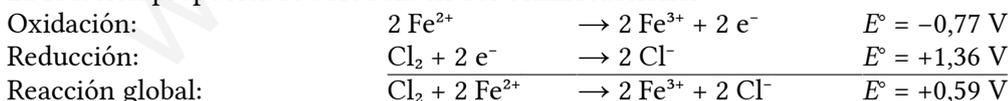
La condición para que una reacción química sea espontánea es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa. La relación matemática entre la energía libre de Gibbs y el potencial electroquímico es:

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

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

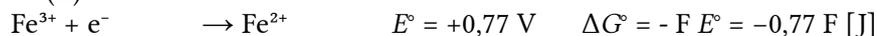
La reacción propuesta se desdobra en dos semirreacciones



Como tiene un potencial positivo, la reacción es espontánea.

Se oxida el ion  $\text{Fe}^{2+}$  a ion  $\text{Fe}^{3+}$  y el cloro se reduce a ion cloruro.

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(III) a ion hierro(II)



Multiplicando por 2 queda  $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}$   $\Delta G'^\circ = 2 \Delta G^\circ = -1,54 F [\text{J}]$

Pero la ecuación  $\Delta G = -n F E$ , queda ahora  $\Delta G'^\circ = -2 F E'^\circ$  (se intercambian 2 electrones). Despejando  $E'^\circ$

$$E'^\circ = \frac{-1,54 F [\text{J}]}{-2 F [\text{C}]} = 0,77 \text{ V}$$

**Solución:**

b) No.

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 a repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los  $\pi$ ) y entre los pares enlazantes y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más lejos posible. Una repulsión de dos pares da una disposición lineal con ángulos de  $180^\circ$ , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de  $120^\circ$  y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de  $109,5^\circ$ .

Hay moléculas de fórmula  $AB_2$  que son lineales, como la de  $CO_2$  o la de  $BeI_2$  y otras que son triangulares como la de  $SO_2$  o la de  $H_2O$ .

Molécula	$CO_2$	$BeI_2$	$SO_2$	$H_2O$
Átomo central	C	Be	S	O
Conf. elec. fundamental	$2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	$2s^2$	$3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$	$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
Conf. electrón. excitada	$2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	$2s^1 2p_x^1$		
Diagrama de Lewis	$:\ddot{O}::C::\ddot{O}:$	$:\ddot{I}::Be::\ddot{I}:$	$:\ddot{O}::\ddot{S}::\ddot{O}:$	$H::\ddot{O}::H$
Pares $\sigma$	2	2	2	2
Pares $\pi$	2	2	1	0
Pares no enlazantes	0	0	1	2
Pares que se repelen	2	2	3	4
Disposición de los pares	lineal	lineal	triangular	tetraédrica
Ángulo de enlace	$180^\circ$	$180^\circ$	$<120^\circ$	$105^\circ$
Forma de la molécula	lineal	lineal	angular plana	angular plana
	$O=C=O$	$I-Be-I$	$\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ S=O \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O-H \end{matrix}$

3. Se introduce  $PCl_5$  en un recipiente cerrado de  $1 \text{ dm}^3$  de capacidad y se calienta a  $493 \text{ K}$  hasta descomponerse térmicamente según la reacción:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de  $1 \text{ atm}$  ( $101,3 \text{ kPa}$ ) y el grado de disociación  $0,32$ . Calcula:

- Las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio y sus presiones parciales.
- El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

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. 13)

**Rta.:** a)  $[PCl_5]_e = 0,0127 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[Cl_2]_e = [PCl_3]_e = 0,00600 \text{ mol/dm}^3$ ;  $p(PCl_5) = 0,515 \text{ atm} = 52,2 \text{ kPa}$ ;  $p(PCl_3) = p(Cl_2) = 0,243 \text{ atm} = 24,6 \text{ kPa}$ ; b)  $K_c = 2,82\cdot 10^{-3}$ ;  $K_p = 0,114$  [ $p$  en atm]

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

**Incógnitas**

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

**Cifras significativas: 3**

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

$T = 493 \text{ K}$

$p = 1,00 \text{ atm}$

$\alpha = 0,320$

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

$[PCl_5]$ ,  $[PCl_3]$ ,  $[Cl_2]$

$p(PCl_5)$ ,  $p(PCl_3)$ ,  $p(Cl_2)$

$K_c$ ,  $K_p$

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

$$n_e(X)$$

### 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

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

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

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) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K}} = 0,0247 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

La ecuación de disociación es:



Como el grado de disociación es

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

la cantidad de  $\text{PCl}_5$  disociada será  $\alpha n_0$ . Por la estequiometría de la reacción,

		$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$\alpha n_0$	$\rightarrow$	$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_0 - \alpha n_0$		$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es:  $n_{e,t} = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$   
Comparando con el resultado anterior,

$$0,0247 = (1 + 0,320) \cdot n_0$$

$$n_0 = 0,0247 / 1,320 = 0,0187 \text{ mol PCl}_5 \text{ inicial}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_e(\text{PCl}_5) = n_0 - \alpha n_0 = (1 - \alpha) n_0 = (1 - 0,320) \cdot 0,0187 = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 \text{ en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{PCl}_3) = \alpha \cdot n_0 = 0,320 \cdot 0,0187 = 0,00600 \text{ mol}$$

Y las concentraciones serán:

$$[\text{PCl}_5]_e = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 / 1,0 \text{ dm}^3 = 0,0127 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 0,00600 \text{ mol/1,0 dm}^3 = 0,00600 \text{ mol/dm}^3$$

Y las presiones parciales:

$$p(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_5] \cdot R \cdot T = 0,0127 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,515 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_5) = 0,515 \text{ atm} = 52,2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = \frac{n(\text{PCl}_3) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_3] \cdot R \cdot T = 0,006 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,243 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,243 \text{ atm} = 24,6 \text{ kPa}$$

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

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,006 \cdot 0,006}{0,0127} = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_p = \frac{p_e(\text{PCl}_3) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{PCl}_5)} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot R \cdot T [\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T}{[\text{PCl}_5]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 2,82 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 493 = 0,114 \text{ (presiones en atm)}$$

4. Las entalpías de formación del butano(g), dióxido de carbono(g) y agua(l) a 1 atm (101,3 kPa) y 25 °C son  $-125,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Formula la reacción de combustión del butano y calcula:

a) El calor que puede suministrar una bombona que contiene 6 kg de butano.

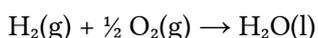
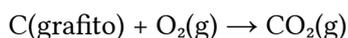
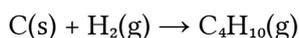
b) El volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, que se consumirá en la combustión del butano contenido en la bombona.

Dato:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(P.A.U. Sep. 13)

Rta.: a)  $Q = 2,9707 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ ; b)  $V = 15 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ .

### Datos



Masa de butano

Constante de los gases ideales

Masa molar del butano

### Incógnitas

Calor desprendido en la combustión de 6 kg de butano

Volumen de oxígeno necesario

### Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles)

### Ecuaciones

Ley de Hess

Ecuación de estado de los gases ideales

### Cifras significativas: 5

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -125,35 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,53 \text{ kJ/mol}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 6,0000 \cdot 10^3 \text{ g}$$

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

$$M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58,124 \text{ g/mol}$$

$Q$

$V(\text{O}_2)$

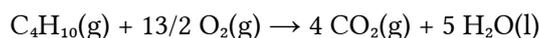
$n$

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

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

### Solución:

a) La ecuación de combustión es



Por la ley de Hess,

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) + 13/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2))$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = (4 [\text{mol CO}_2] (-393,51 [\text{kJ/mol CO}_2]) + 5 [\text{mol H}_2\text{O}] (-285,53 [\text{kJ/mol H}_2\text{O}])) - (1 [\text{mol C}_4\text{H}_{10}] \cdot (-125,35 [\text{kJ/mol C}_4\text{H}_{10}]) + 13/2 [\text{mol O}_2] \cdot 0) = -2 877,84 \text{ kJ}$$

La ecuación termoquímica queda:



La cantidad de butano que hay en una bombona de 6 kg es:

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 6,000 \cdot 10^3 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58,124 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 103,23 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}$$

El calor desprendido por el butano que hay en una bombona de 6 kg es:

$$Q = 103,23 [\text{mol C}_4\text{H}_{10}] \cdot 2,87784 \cdot 10^3 [\text{kJ/mol C}_4\text{H}_{10}] = 2,9707 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) De la estequiometría de la reacción:

$$n(\text{O}_2) = 103,23 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \frac{13/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 670,98 \text{ mol O}_2$$

Suponiendo comportamiento ideal para el  $\text{O}_2$ ,

$$V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{670,98 \text{ mol O}_2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = 15 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ O}_2$$

Este resultado tiene solo dos cifras significativas, porque son las del dato que menos tiene (la constante  $R$ )

5. En la valoración de  $20,0 \text{ cm}^3$  de una disolución de ácido clorhídrico se han gastado  $18,1 \text{ cm}^3$  de una disolución de hidróxido de sodio de concentración  $0,125 \text{ mol/dm}^3$ .

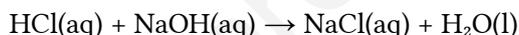
- Calcula la concentración de la disolución del ácido, indicando la reacción que tiene lugar.
- Indica el material y reactivos necesarios, así como el procedimiento para llevar a cabo la valoración.

(P.A.U. Sep. 13)

**Rta.:** a)  $[\text{HCl}] = 0,00113 \text{ mol/dm}^3$ .

**Solución:**

a) La reacción ajustada es



Cálculos: Si se han gastado  $18,1 \text{ cm}^3$  de disolución de hidróxido de sodio de concentración  $0,125 \text{ mol/dm}^3$  la cantidad de hidróxido de sodio que reacciona es:

$$n(\text{NaOH}) = 18,1 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH} \frac{0,125 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D NaOH}} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

La cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(\text{HCl}) = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Y la concentración de la disolución de HCl es

$$[\text{HCl}] = \frac{2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}}{20,0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,113 \text{ mol HCl/dm}^3 \text{ D}$$

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de  $20 \text{ cm}^3$  se miden  $20,0 \text{ cm}^3$  de disolución de HCl y se vierten en un matraz erlenmeyer de  $100 \text{ cm}^3$ . Se añaden dos gotas de azul de bromotimol y la disolución se volverá de color amarillo. Se llena una bureta de  $25 \text{ cm}^3$  con disolución de NaOH de concentración  $0,125 \text{ mol/dm}^3$  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  $17 \text{ cm}^3$  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.  $18,5 \text{ cm}^3$ ) 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  $20 \text{ cm}^3$  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.  $18,0 \text{ cm}^3$ ). Ahora se deja caer 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 cm<sup>3</sup> (graduada en 0,1 cm<sup>3</sup>), pipeta (1) de 20 cm<sup>3</sup> con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm<sup>3</sup>, disolución de azul de bromotimol.

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

La pipeta es también un tubo estrecho que puede ser graduado o tener una marca de aforo. Se llena al aspirar con una especie de jeringa cuando la boca inferior más estrecha está sumergida en la disolución.

El matraz erlenmeyer es un recipiente con forma de tronco de cono, con la boca más estrecha que el fondo, para no salpicar al removerlo con un movimiento circular.

### OPCIÓN B

1. Explica razonadamente el efecto sobre el equilibrio:  $2 \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$   $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,
- Si se añade CO.
  - Si se añade C.
  - Si se eleva la temperatura.
  - Si aumenta la presión.

(P.A.U. Sep. 13)

#### Solución:

a, b y d) La constante de equilibrio en función de las de las concentraciones puede escribirse así:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n(\text{CO})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n(\text{O}_2)}{V}\right)} = \frac{n^2(\text{CO})}{n(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{V}$$

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o aumente la presión.

a) Si se añade monóxido de carbono sin variar el volumen, deberá aumentar la cantidad de oxígeno en el denominador para que el valor de la constante no varíe. El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O<sub>2</sub> y menos CO.

b) La concentración o la presión de sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Cualquier variación no afectará al resto de cantidades en el equilibrio.

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

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{O}_2)} = \frac{(x(\text{CO}) \cdot p_t)^2}{x(\text{O}_2) \cdot p_t} = \frac{x^2(\text{CO})}{x(\text{O}_2)} p_t$$

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o aumente la presión.

Si aumenta la presión, para que  $K_p$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el denominador  $x(\text{O}_2)$ , o disminuir la cantidad de monóxido de carbono en el numerador  $x(\text{CO})$ . El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O<sub>2</sub> y menos CO.

c) La constante de equilibrio varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

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

Un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Si  $T_2 > T_1$ :

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

Para una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ):

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura.

Si el volumen no varía, de la expresión de la constante del apartado a), se deduce que para que disminuya la constante debe disminuir el numerador  $n(\text{CO})$ , y/o aumentar el denominador  $n(\text{O}_2)$

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{O}_2$  y menos  $\text{CO}$ .

2. a) Formule los siguientes compuestos: 1-cloro-2-buteno, ácido 2-pentenodioico; butanoato de etilo; etanamida.

b) ¿Cuáles de ellos presentan isomería cis-trans? Razone la respuesta.

(P.A.U. Sep. 13)

**Solución:**

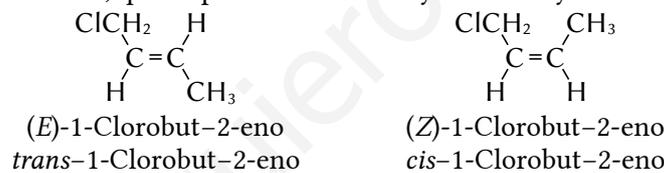
- a.1) 1-cloro-2-buteno (1-clorobut-2-eno):  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$   
 a.2) Ácido 2-pentenodioico (ácido pent-2-enodioico):  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$   
 a.3) Butanoato de etilo:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
 a.4) Etanamida:  $\text{CH}_3-\text{CONH}_2$

b) 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.

Solo los dos primeros tienen doble enlace y cada carbono está unido a dos grupos distintos.

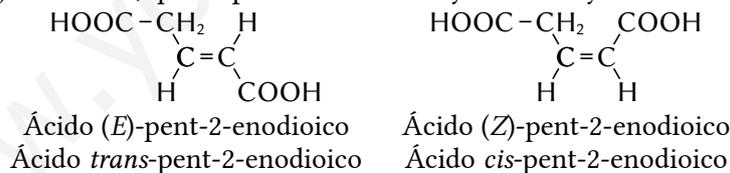
En el 1-cloro-2-buteno: el primer carbono está unido a un hidrógeno (-H) y un grupo clorometilo (-CH<sub>2</sub>Cl) el segundo carbono está unido a un hidrógeno (-H) y un grupo metilo (-CH<sub>3</sub>)

Existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar *cis* y *trans* o *Z* y *E*.



En el ácido pent-2-enodioico: el primer carbono está unido a un hidrógeno (-H) y un grupo (-CH<sub>2</sub>COOH) el segundo carbono está unido a un hidrógeno (-H) y un grupo carboxilo (-COOH)

Existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar *cis* y *trans* o *Z* y *E*.



3. a) ¿Qué concentración debe tener una disolución de amoníaco para que su pH sea de 10,35?

b) ¿Cuál será el grado de disociación del amoníaco en la disolución?

Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$ .

(P.A.U. Sep. 13)

**Rta.:** a)  $[\text{NH}_3]_0 = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $\alpha = 7,37 \%$ .

**Datos**

pH de la disolución de amoníaco

Constante de basicidad del  $\text{NH}_3$

Producto iónico del agua

**Incógnitas**

Concentración de la disolución de amoníaco

Grado de disociación del  $\text{NH}_3$  en la disolución

**Cifras significativas: 3**

pH = 10,35

$K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$

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

$[\text{NH}_3]_0$

$\alpha$

### Otros símbolos

Disolución	D
Concentración (mol/dm <sup>3</sup> ) de base débil que se disocia	x
Cantidad de la sustancia X	n(X)
Cantidad disociada	n <sub>d</sub>
Cantidad inicial	n <sub>o</sub>
Concentración de la sustancia X	[X]

### Ecuaciones

Constante de basicidad de la base: B(OH) <sub>b</sub> (aq) ⇌ B <sup>b+</sup> (aq) + b OH <sup>-</sup> (aq)	$K_b = \frac{[B^{b+}]_e \cdot [OH^-]_e^b}{[B(OH)_b]_e}$
pH	pH = -log[H <sup>+</sup> ]
pOH	pOH = -log[OH <sup>-</sup> ]
Producto iónico del agua	pH + pOH = 14
Grado de disociación	$\alpha = \frac{n_d}{n_o} = \frac{[s]_d}{[s]_o}$

### Solución:

a) A partir del pH podemos calcular el pOH

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,35 = 3,65$$

y de aquí la concentración de iones hidróxido en el equilibrio.

$$[OH^-]_e = 10^{-pOH} = 10^{-3,65} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

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



Si llamamos c<sub>0</sub> a la concentración de amoníaco antes de disociarse, y x a la concentración de amoníaco que se disocia

	Concentración	NH <sub>3</sub>	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	
[X] <sub>o</sub>	inicial	c <sub>0</sub>		0	0	mol/dm <sup>3</sup>
[X] <sub>d</sub>	disociada o formada	x		x	x	mol/dm <sup>3</sup>
[X] <sub>e</sub>	en el equilibrio	c <sub>0</sub> - x		x	2,24 · 10 <sup>-4</sup>	mol/dm <sup>3</sup>

queda que:

$$x = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K<sub>b</sub> es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]_e \cdot [OH^-]_e}{[NH_3]_e} = \frac{(2,24 \cdot 10^{-4})^2}{(c_0 - 2,24 \cdot 10^{-4})} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Despejando c<sub>0</sub>

$$c_0 = \frac{(2,24 \cdot 10^{-4})^2}{1,78 \cdot 10^{-5}} + 2,24 \cdot 10^{-4} = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

b) El grado de disociación α es:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_d}{[NH_3]_o} = \frac{2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3}{3,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3} = 0,073 \approx 7,37 \%$$

*Análisis: El amoníaco es una base débil y está solo parcialmente disociada.*

4. a) Empleando el método del ion electrón ajusta la ecuación química que corresponde a la siguiente reacción redox:  $\text{KClO}_3(\text{s}) + \text{SbCl}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{SbCl}_5(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .  
 b) Calcula los gramos de  $\text{KClO}_3$  que se necesitan para obtener 200 g de  $\text{SbCl}_5$ , si el rendimiento de la reacción es del 50 %.

(P.A.U. Sep. 13)

Rta.: a)  $\text{KClO}_3 + 3 \text{SbCl}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{SbCl}_5 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $m(\text{KClO}_3) = 54,6 \text{ g}$ .

**Datos**

Masa de pentacloruro de antimonio  
 Rendimiento  
 Masa molar: Pentacloruro de antimonio  
 Clorato de potasio

**Cifras significativas: 3**

$m(\text{SbCl}_5) = 200 \text{ g}$   
 $r = 50,0 \%$   
 $M(\text{SbCl}_5) = 299 \text{ g/mol}$   
 $M(\text{KClO}_3) = 123 \text{ g/mol}$

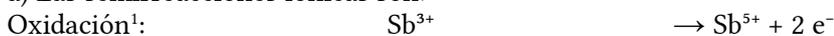
**Incógnitas**

Masa de clorato de potasio

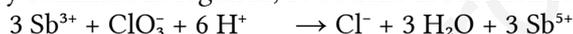
$m(\text{KClO}_3)$

**Solución:**

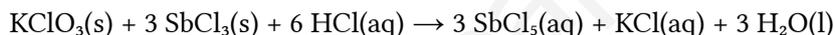
a) Las semirreacciones iónicas son:



Multiplicando la primera por 3 y sumando la segunda, se obtiene la reacción iónica ajustada.



Sumando  $\text{K}^+$  y  $15 \text{Cl}^-$  a cada lado de la ecuación y juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:



b) Si el rendimiento fuera del 100 %, se necesitarían,

$$m = 200 \text{ g SbCl}_5 \frac{1 \text{ mol SbCl}_5}{299 \text{ g SbCl}_5} \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol SbCl}_5} \frac{123 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 27,3 \text{ g KClO}_3$$

Pero al ser solo del 50,0 %, habrá que emplear más, ya que parte de él no se aprovecha:

$$m' = 27,3 \text{ g KClO}_3 \text{ teóricos} \frac{100 \text{ g necesarios}}{50,0 \text{ g teóricos}} = 54,6 \text{ g KClO}_3 \text{ necesarios}$$

5. a) Haz un esquema de una pila formada por un electrodo de cinc y un electrodo de plata, detallando cada uno de sus componentes, así como el material y reactivos necesarios para su construcción.  
 b) Indica las reacciones que tienen lugar, señalando que electrodo actúa como ánodo y cuál como estado, la reacción global y el potencial de la pila.

Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ .

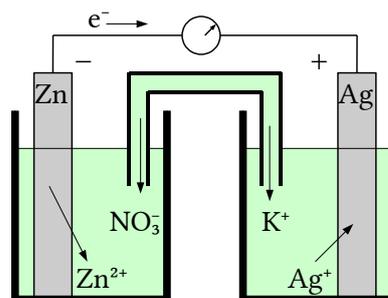
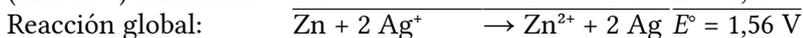
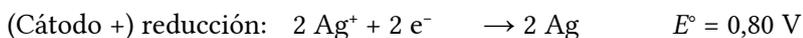
(P.A.U. Sep. 13)

Rta.: b)  $E^\circ = 1,56 \text{ V}$ .

**Solución:**

Material: Vasos de precipitados de  $100 \text{ cm}^3$  (2), tubo en U, cables con pinzas, voltímetro.

Reactivos: láminas de plata y cinc pulidas, disoluciones de sulfato de cinc de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$  y nitrato de plata de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de nitrato de potasio de concentración  $2 \text{ mol/dm}^3$  para el puente salino.



1 Esta semirreacción no es real. No existe el ión  $\text{Sb}^{5+}$  en disolución acuosa.

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).

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

www.yoquieroaprobar.es