PAU Código: 27

SETEMBRO 2015

QUÍMICA

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

OPCIÓN A

1. Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar siguientes:

 $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}; E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}; E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V},$

justifica cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirán de manera espontánea:

1.1. $Fe^{2+}(ac) + Cu(s) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(ac)$

1.2. $Cu^{2+}(ac) + Cd(s) \rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(ac)$

- 2. Para la siguiente reacción en equilibrio: 2 BaO₂(s) \rightleftharpoons 2 BaO(s) + O₂(g), $\triangle H^{\circ} > 0$.
 - 2.1. Escribe la expresión para las constantes de equilibrio K_c y K_p , así como la relación entre ambas.
 - 2.2. Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de presión a temperatura constante.
- 3. 3.1. A partir de los datos de la tabla, (en condiciones estándar), calcula la entalpía estándar de combustión del metano.

Enlace	C – H	O – H	O = O	C = O
Entalpía de enlace (kJ/mol)	413	482	498	715

- 3.2. Calcula el volumen de dióxido de carbono medido a 25 °C y 1 atm (101,3 kPa) que se generará en la combustión completa de 100 g de metano. Dato: R = 0.082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.
- 4. Una disolución acuosa contiene 0,1 moles por litro de ácido acético (ácido etanoico).
 - 4.1. Escribe la reacción de disociación y calcula la concentración molar de cada una de las especies existentes en la disolución una vez alcanzado el equilibrio.
 - 4.2. Calcula el pH de la disolución y el grado de ionización del ácido. Dato: $K_a(C_2H_4O_2) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.
- 5. Se dispone en el laboratorio de un frasco con 100 mL de una disolución de ácido nítrico 10,0 M que se preparó a partir de una disolución de ácido nítrico del 65 % de riqueza y 1,39 de densidad.
 - 5.1. ¿Qué volumen tuvieron que tomar de este último para preparar la disolución del frasco?
 - 5.2. Indica el material y detalla el procedimiento para preparar 250 mL de una disolución de ácido nítrico 2,0 M, a partir de la disolución de ácido nítrico 10,0 M.

OPCIÓN B

- 1. Considera las especies químicas CS₂, SiCl₄ y NCl₃ y responde razonadamente las siguientes cuestiones:
 - 1.1. Geometría molecular de cada una de las especies químicas.
 - 1.2. Explica si las moléculas CS₂ y NCl₃ tienen o no momento dipolar.
- 2.1. Formula los siguientes compuestos: hidruro de litio, dietilamina, metilbutanona, permanganato de potasio.
 - 2.2. Nombra los siguientes compuestos:

 $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$, $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$, C_6H_5OH , K_2CO_3 .

- 3. El producto de solubilidad a 25 °C del MgF₂ es de $8.0 \cdot 10^{-8}$.
 - 3.1. ¿Cuántos gramos de MgF2 se pueden disolver en 250 mL de agua?
 - 3.2. ¿Cuántos gramos de MgF_2 se disolverán en 250 mL de una disolución 0,1 M de una sal totalmente disociada como el $Mg(NO_3)_2$?
- 4. El cloro gas se obtiene por la oxidación del HCl con el HNO₃ produciéndose además NO₂ y H₂O.
 - 4.1. Ajusta la reacción molecular por el método del ion-electrón.
 - 4.2. Calcula el volumen de cloro obtenido, a 25 $^{\circ}$ C y 1 atm (101,3 kPa), cuando reaccionan 500 mL de una disolución acuosa 2 M de HCl con HNO₃ en exceso, si el rendimiento de la reacción es del 80 $^{\circ}$ C. Dato: R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.
- 5. Se desea calcular en el laboratorio la entalpía de disolución del NaOH(s) y para eso se disuelven 4,0 g de NaOH en 500 mL de agua en un calorímetro que tiene un equivalente en agua de 15 g, produciéndose un aumento de la temperatura de 2,0 ℃.
 - 5.1. Explica detalladamente el material y procedimiento empleados.
 - 5.2. ¿Cuál es la entalpía molar de disolución del NaOH?

Datos: Calor específico(agua) ≈ Calor específico(disolución) = 4,18 J/g· °C y densidad(agua) = 1 g/mL.

Soluciones

OPCIÓN A

1. Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar siguientes: $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0,40 \text{ V}$; $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$, justifica cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirán de manera espontánea:



- a) $Fe^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(aq)$
- b) $Cu^{2+}(aq) + Cd(s) \rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(aq)$

(P.A.U. Sep. 15)

Solución:

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

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

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

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

a) Para la reacción

$$Fe^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones son:

El potencial de la reacción global sale negativo, por lo tanto, el proceso no será espontáneo y no se producirá ninguna reacción entre el ion Fe²+ y el Cu.

b) Para la reacción

b)
$$Cu^{2+}(aq) + Cd(s) \rightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones son:

El potencial de la reacción global sale positivo, por lo tanto, el proceso será espontáneo y se producirá la reacción entre el ion Cu^{2+} y el Cd.

2. Para la siguiente reacción en equilibrio: 2 BaO₂(s) \rightleftharpoons 2 BaO(s) + O₂(g), ΔH° > 0.

- a) Escribe la expresión para las constantes de equilibrio K_c y K_p , así como la relación entre ambas.
- b) Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de presión a temperatura constante.
- (P.A.U. Sep. 15)

Solución:

a) La concentración o la presión de sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Las expresiones de las constantes de equilibrio son:

$$K_c = [O_2] K_p = p(O_2)$$

De la ecuación de los gases ideales: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = [n / V] \cdot R \cdot T$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

b) 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 aumenta la presión total, para que K_c permanezca constante, la concentración de O_2 debe mantenerse. Si el aumento de presión se produce por una disminución de volumen,

$$[O_2] = n(O_2) / V$$

La $[O_2]$ se mantiene si disminuye la cantidad $n(O_2)$ de oxígeno.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos O₂.

3. a) A partir de los datos de la tabla, calcula la entalpía estándar de combustión del metano.

Enlace	C – H	O – H	O = O	C = O
Entalpía de enlace en condiciones estándar (kJ/mol)	413	482	498	715

b) Calcula el volumen de dióxido de carbono medido a 25 °C y 1 atm (101,3 kPa) que se generará en la combustión completa de 100 g de metano.

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. 15)

Rta.: a) $\Delta H_c(CH_4) = -710 \text{ kJ/mol}$; b) $V = 153 \text{ dm}^3$.

Datos		Cifras significativas: 3
Entalpía de enlace:	C – H	$\Delta H(\text{C-H}) = 413 \text{ kJ/mol}$
	O – H	$\Delta H(\text{O-H}) = 482 \text{ kJ/mol}$
	O = O	$\Delta H(O=O) = 498 \text{ kJ/mol}$
	C = O	$\Delta H(C=O) = 715 \text{ kJ/mol}$
Presión		$p = 101,3 \text{ kPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Temperatura		<i>T</i> = 25 °C = 298 K
Masa de metano		$m(CH_4) = 100 \text{ g CH}_4$
Masa molar del metan	10	$M(CH_4) = 16.0 \text{ g/mol}$
Constante de los gases	s ideales	$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Incógnitas		
Entalpía estándar de o	combustión del metano	$\Delta H_{\rm c}({ m CH_4})$

Entalpia estandar de combustion del metano $\Delta H_c(CH_4)$ Volumen de dióxido de carbono V

Otros símbolos

Cantidad de sustancia n

Ecuaciones

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

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Solución:

a) La entalpía es una función de estado. La variación de entalpía de un proceso es independiente del camino seguido. La combustión del metano

$$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$$

puede imaginarse por un hipotético camino de rotura y formación de enlaces:

$$2 O = O$$
 $\longrightarrow 4 O$ $\Delta H_2 = 2 \cdot \Delta H(O=O)$
 $C + 2 O$ $\longrightarrow O=C=O$ $\Delta H_3 = -2 \cdot \Delta H(C=O)$
 $4 H + 2 O$ $\longrightarrow 2 H-O-H$ $\Delta H_4 = -4 \cdot \Delta H(O-H)$

La entalpía de combustión del metano puede expresarse:

$$\Delta H_c(CH_4) = 4 \cdot \Delta H(C-H) + 2 \cdot \Delta H(O=O) - 2 \cdot \Delta H(C=O) - 4 \cdot \Delta H(O-H) = 4 \cdot 413 \text{ [kJ/mol]} + 2 \cdot 498 \text{ [kJ/mol]} - 2 \cdot 715 \text{ [kJ/mol]} - 4 \cdot 482 \text{ [kJ/mol]} = -710 \text{ kJ/mol}$$

b) Se calcula la cantidad de CH₄

$$n(CH_4)=100 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16.0 \text{ g CH}_4}=6,25 \text{ mol CH}_4$$

Se calcula la cantidad de CO₂ de la ecuación de combustión ajustada:

$$n(CO_2) = n(CH_4) = 6.13 \text{ mol } CO_2$$

Se calcula el volumen de CO₂ de la ecuación de estado de los gases ideales, suponiendo comportamiento ideal:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{6,25 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}} = 0,153 \text{ m}^3 = 153 \text{ dm}^3$$

- 4. Una disolución acuosa contiene 0,1 moles por litro de ácido acético (ácido etanoico).
 - a) Escribe la reacción de disociación y calcula la concentración molar de cada una de las especies existentes en la disolución una vez alcanzado el equilibrio.
 - b) Calcula el pH de la disolución y el grado de ionización del ácido.

Dato: $K_a(C_2H_4O_2) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

(P.A.U. Sep. 15)

Rta.: a) $[CH_3COO^-] = [H^+] = 0,00133 \text{ mol/dm}^3$; $[CH_3COOH] = 0,099 \text{ mol/dm}^3$; b) pH = 2,88; $\alpha = 1,33 \%$

Datos	Cifras significativas: 3
Datos	Cifras significativas: 3

Concentración de ácido acético [CH₃-COOH]₀ = 0,100 mol/dm³

Constante de acidez $K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$

Incógnitas

Concentración de ion acetato $[CH_3-COO^-]_e$

pH de la disolución pH

Grado de disociación α

Otros símbolos

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

Cantidad de sustancia disociada $n_{\rm d}$

Cantidad inicial n_0

Concentración de la sustancia X [X]

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido: $H_aA(aq) \rightleftharpoons a H^+(aq) + A^{a-}(aq)$ $K_a = \frac{[H^+]_e^a \cdot [A^{a-}]_e}{[H_a A]_e}$

 $pH = -\log[H^+]$

 $pOH = -log[OH^-]$

Grado de disociación $\alpha = \frac{n_d}{n_s} = \frac{[s]_d}{[s]_s}$

Solución:

a) El ácido acético es un ácido débil, y se disocia en agua según la ecuación:

$$CH_3$$
- $COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3-COO^-(aq)$

Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, se puede escribir:

	•	CH ₃ -COOH	\rightleftharpoons	H ⁺	CH ₃ -COO	
[X] ₀	Concentración inicial	0,100		0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	x	\rightarrow	x	x	mol/dm³
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	0,100 - x		x	x	mol/dm³

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_{a} = \frac{\left[\text{CH}_{3} - \text{COO}^{-}\right]_{e} \cdot \left[\text{H}^{+}\right]_{e}}{\left[\text{CH}_{3} - \text{COOH}\right]_{e}}$$

Sustituyendo las concentraciones en el equilibrio

$$1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x}$$

En una primera aproximación se puede suponer que x es despreciable frente a 0,100 y resolver la ecuación

$$1,80\cdot10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,100}$$

que da:

$$x \approx \sqrt{0,100 \cdot 1,80 \cdot 10^{-5}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Al calcular el grado de disociación

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,013 \implies 1,33 \%$$

se ve que es despreciable por lo que la solución es aceptable.

$$[H^+]_e = [CH_3 - COO^-]_e = x = 0,00133 \text{ mol/dm}^3$$

 $[CH_3COOH]_e = 0,100 - 0,00133 = 0,099 \text{ mol/dm}^3$

b) Se calcula el pH:

$$pH = -log[H^+] = -log(1,33\cdot10^{-3}) = 2,88$$

- 5. Se dispone en el laboratorio de un frasco con 100 cm³ de una disolución de ácido nítrico de concentración 10,0 mol/dm³ que se preparó a partir de una disolución de ácido nítrico del 65 % de riqueza y 1,39 g/cm³ de densidad.
 - a) ¿Qué volumen tuvieron que tomar de este último para preparar la disolución del frasco?
 - b) Indica el material y detalla el procedimiento para preparar 250 cm³ de una disolución de ácido nítrico de concentración 2,0 mol/dm³, a partir de la disolución de ácido nítrico de concentración 10,0 mol/dm³.

(P.A.U. Sep. 15)

Rta.: a) $V = 69.7 \text{ cm}^3$ (D 65 %); b) $V = 50.0 \text{ cm}^3$ (D 10 mol/dm³).

Datos		Cifras significativas: 3
Disolución de partida de HNO3:	Riqueza	r = 65 % = 0,650
	Densidad	ρ = 1,39 g/cm ³
Disolución frasco de HNO ₃ :	Volumen	$V = 100 \text{ cm}^3 = 0,100 \text{ dm}^3$
	Concentración	$[HNO_3]_a = 10.0 \text{ mol/dm}^3$
Disolución final de HNO₃:	Volumen	$V = 250 \text{ cm}^3 = 0,250 \text{ dm}^3$
	Concentración	$[HNO_3]_b = 2,00 \text{ mol/dm}^3$

Datos

Cifras significativas: 3

Masa molar del ácido nítrico

 $M(HNO_3) = 63.0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Volumen de disolución de HNO₃ del 65 % necesario para preparar 100 cm³ de una disolución de concentración 10,0 mol/dm³

Volumen de disolución de HNO₃ de concentración 10 mol/dm³ necesario $V_{\rm b}$ para preparar 250 cm³ de una disolución de concentración 2,0 mol/dm³

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

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

Solución:

a) En 100 cm³ de disolución de HNO3 de concentración 10,0 mol/dm³ hay

$$n(\text{HNO}_3) = 0,100 \text{ dm}^3 \text{ D} \cdot 10,0 \text{ mol HNO}_3 / \text{dm}^3 \text{ D} = 1,00 \text{ mol HNO}_3$$

Deben estar contenidos en el volumen de disolución de partida.

$$V_{\rm a}$$
=1,00 mol HNO₃ $\frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \frac{100 \text{ g D}}{65,0 \text{ g HNO}_3} \frac{1,00 \text{ cm}^3 \text{ D}}{1,39 \text{ g D}}$ =69,7 cm³ D

b) En 250 cm³ de disolución de HNO₃ de concentración 2,00 mol/dm³ hay

$$n'(\text{HNO}_3) = 0.250 \text{ dm}^3 \text{ D}_b \cdot 2.00 \text{ mol HNO}_3 / \text{dm}^3 \text{ D}_b = 0.500 \text{ mol HNO}_3$$

Deben estar contenidos en el volumen de disolución de concentración 10,0 mol/dm³.

$$V_b = 0,500 \text{ mol HNO}_3 \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D}_a}{10,0 \text{ mol HNO}_3} = 50,0 \text{ cm}^3 \text{ D}_a$$

Procedimiento para concentración exacta: Se miden 50,0 cm³ de disolución de nítrico de concentración 10,0 mol/dm³ en una bureta de 50 cm³. Para ello se echa el ácido nítrico comercial en un vaso de precipitados, se cierra la llave de la bureta y se llena la bureta hasta arriba, por encima de la marca del 0. Se coloca el vaso debajo de la bureta y se abre la llave hasta que el nivel del ácido esté en el cero, comprobando que todo el pico de la bureta está lleno de líquido. Se coloca bajo la bureta un matraz aforado de 250 cm³ que contenga aproximadamente la mitad de agua. Se abre la llave y se deja caer el ácido hasta que se encuentre en la marca de 50,0 de la bureta. Se añade agua al matraz aforado hasta cerca de la marca de enrase. Las últimas gotas se añaden con un cuentagotas hasta que la parte inferior del menisco esté a la altura de la marca de enrase el matraz aforado. Se tapa el matraz aforado y se invierte varias veces para homogeneizar. El contenido se pasa a un frasco y se etiqueta: HNO₃ 2,0 M y la fecha.

Material: Bureta de 50 cm³ (con base y varilla soporte y pinzas para bureta) y matraz aforado de 250 cm³, y vaso de precipitados.

<u>OPCIÓN B</u>

- Considera las especies químicas CS₂, SiCl₄ y NCl₃ y responde razonadamente las siguientes cuestiones:
 - a) Geometría molecular de cada una de las especies químicas.
 - b) Explica si las moléculas CS₂ y NCl₃ tienen o no momento dipolar.

(P.A.U. Sep. 15)



Solución:

a) Molécula CS_2 SiCl₄ NCl₃ Átomo central C Si N

Conf. electrón. fundamental	$2s^2 \ 2p_x^1 \ 2p_y^1$	$3s^2 \ 3p_x^1 \ 3p_y^1$	$2s^2\ 2p_x^1\ 2p^1\ 2p_z^1$
Conf. electrón. excitada	$2s^{\scriptscriptstyle 1}\ 2p_x^{\scriptscriptstyle 1}\ 2p^{\scriptscriptstyle 1}\ 2p_z^{\scriptscriptstyle 2}$	$3s^{1} 3p_{x}^{1} 3p^{1} 3p_{z}^{1}$	$2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Diagrama de Lewis	: <u>S</u> :*:C**:S:	:čl: :cl:ši:cl: :čl:	:Ċ!*Ņ*Ċ!: :Ċ!:
Pares σ	2	4	3
Pares π	2	0	0
Pares no enlazantes	0	0	1
Pares que se repelen	2	4	4
Disposición de los pares	lineal	tetraédrica	tetraédrica
Ángulo de enlace	180°	109,5°	107°
Forma de la molécula	lineal	tetraédrica	piramidal achatada
	S=C=S	CI Si CI CI	cr/N cl
Momento dipolar de enlace	$S^{\delta-} \longrightarrow C^{\delta+}$	$Cl^{\delta-} \longrightarrow Si^{\delta+}$	No
Momento dipolar de la molécula	$S^{\delta\text{-}} \to C^{\delta\text{+}} \longleftarrow S^{\delta\text{-}}$	δ- Si Cl δ- Cl δ-	cr N Cl
		CI Si CI CI	CI CI
	No	No	Sí

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

b) La molécula de tetracloruro de silicio no es polar, aunque los enlaces sí lo son, porque es simétrica y los momentos dipolares de los enlaces se anulan.

Solo la molécula de NCl₃ es polar. Las electronegatividades de los átomos de Cl y N son muy similares y los enlaces Cl–N tienen un momento dipolar nulo (o muy pequeño). Pero el par no enlazante del nitrógeno no se compensa. Como está muy próximo al átomo de nitrógeno, el momento dipolar será pequeño.

- 2. a) Formula los siguientes compuestos: hidruro de litio, dietilamina, metilbutanona, permanganato de potasio.
 - sio. b) Nombra los siguientes compuestos: CH₃–CH₂–CH₂–CHO, CH₂=CH–CH(CH₃)–CH₃, C₆H₅OH, K₂CO₃.

(P.A.U. Sep. 15)

Solución:

a.1) Hidruro de litio: LiH

a.2) Dietilamina: CH₃-NH-CH₃
a.3) Metilbutanona: CH₃-C-C-CH₃
O CH₃

a.4) Permanganato de potasio: KMnO₄ b.1) CH₃-CH₂-CH₂-CHO: butanal

b.2) CH₂=CH-CH(CH₃)-CH₃: 3-metilbut-1-eno

b.3) C₆H₅OH: fenol

- 3. El producto de solubilidad a 25 °C del MgF₂ es de 8,0·10⁻⁸.
 - a) ¿Cuántos gramos de MgF2 se pueden disolver en 250 cm³ de agua?
 - b) ¿Cuántos gramos de MgF₂ se disolverán en 250 cm³ de una disolución de concentración 0,1 mol/dm³ de una sal totalmente disociada como el Mg(NO₃)₂?

(P.A.U. Sep. 15)

Rta.: a) $m_a = 0.0423 \text{ g; b}$ $m_b = 6.96 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$

Datos Cifras significativas: 3

Producto de solubilidad del MgF₂ $K_s = 8,00 \cdot 10^{-8}$

Volumen de agua $V_{\rm a} = 250 \; {\rm cm}^3 = 0{,}250 \; {\rm dm}^3$

Concentración de la disolución del $Mg(NO_3)_2$ [$Mg(NO_3)_2$] = 0,100 mol/dm³

Volumen de la disolución del $Mg(NO_3)_2$ $V_b = 250 \text{ cm}^3 = 0,250 \text{ dm}^3$

Masa molar del fluoruro de magnesio $M(MgF_2) = 62.3 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Masa de MgF₂ disuelta en 250 cm³ de agua

Masa de Mg F_2 disuelta en 250 cm 3 de disolución de Mg $(NO_3)_2$ de concen m_b

tración 0,1 mol/dm³

Otros símbolos

Solubilidad (mol/dm³) del MgF₂ en agua s_a

Solubilidad (mol/dm³) del Mg F_2 en Mg(NO₃)₂ 0,1 mol/dm³ s_b

Solubilidad (g/dm³) del Mg F_2 en Mg(NO₃)₂ 0,1 mol/dm³ s'_b

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

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

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2 F^{-}(aq)$$

		MgF ₂	\rightleftharpoons	Mg ²⁺	2 F-	
Concentración en el equilibrio	[X] _e			S	2 s	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Mg^{2+}]_e \cdot [F^-]_e^2 = s (2 s)^2 = 4 s^3 = 8,00.10^{-8}$$

La solubilidad del fluoruro de magnesio en agua vale:

$$s_a = \sqrt[3]{\frac{\overline{K_s}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,00 \cdot 10^{-8}}{4}} = 0,00271 \text{ mol MgF}_2/\text{dm}^3 \text{ D}$$

La cantidad del fluoruro de magnesio que se puede disolver en 0,250 dm³ de agua es:

$$n(MgF_2) = 0.250 \text{ dm}^3 \cdot 0.00271 \text{ mol } MgF_2 / dm^3 = 6.79 \cdot 10^{-4} \text{ mol } MgF_2$$

La masa del fluoruro de magnesio que se puede disolver en 0,250 dm³ de agua es:

$$m_a = 6.79 \cdot 10^{-4} \text{ mol MgF}_2 \cdot 62.3 \text{ g/mol} = 0.0423 \text{ g MgF}_2$$

b) El nitrato de magnesio está totalmente disociado.

$$Mg(NO_3)_2(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2 NO_3^{-}(aq)$$

 $[Mg^{2+}] = [Mg(NO_3)_2] = 0,100 \text{ mol } Mg^{2+} / dm^3 D$

		MgF ₂	\rightleftharpoons	Mg ²⁺	2 F-	
Concentración inicial	[X] ₀			0,100	0	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	[X] _r	S _b	\rightarrow	S _b	2 s _b	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	[X] _e			$0,100 + s_{b}$	2 s _b	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Mg^{2+}]_e \cdot [F^-]_e^2 = (0.100 + s_2) (2 s_2)^2 = 8.00 \cdot 10^{-8}$$

En primera aproximación, podemos considerar despreciable s_2 frente a 0,100, ($s_b \ll 0,100$). Entonces:

$$s_{b} = \sqrt{\frac{0,100 \cdot (2 \ s_{b})^{2} \approx 8,00 \cdot 10^{-8}}{0.100 \cdot 4}} = 4,47 \cdot 10^{-4} \ \text{mol/dm}^{3}$$

que es despreciable. La solubilidad en g/dm³ sería

$$s'_{b} = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3} \cdot 62,3 \text{ g/mol} = 0,0278 \text{ g/dm}^{3}$$

La masa del fluoruro de magnesio que se puede disolver en 0,250 dm³ de disolución de Mg(NO₃)₂ de concentración 0,1 mol/dm³ es:

$$m_b = 0.250 \text{ dm}^3 \cdot 0.0278 \text{ g MgF}_2 / \text{dm}^3 = 6.96 \cdot 10^{-3} \text{ g MgF}_2$$

Análisis: La masa de MgF₂ que se puede disolver en 0,250 dm³ de disolución de Mg(NO₃)₂ de concentración 0,1 mol/dm³, m_b = 6,96·10⁻³ g es menor que la que se puede disolver en 0,250 dm³ de agua, m_a = 0,0423 g, debido al efecto del ion común Mg²+.

- 4. El cloro gas se obtiene por la oxidación del HCl con el HNO3 produciéndose además NO2 y H2O.
 - a) Ajusta la reacción molecular por el método del ion-electrón.
 - b) Calcula el volumen de cloro obtenido, a 25 °C y 1 atm (101,3 kPa), cuando reaccionan 500 cm³ de una disolución acuosa de concentración 2 mol/dm³ de HCl con HNO₃ en exceso, si el rendimiento de la reacción es del 80 %.

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. 15)

Rta.: a) $2 \text{ HCl} + 2 \text{ HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$; b) $V(\text{Cl}_2) = 9.79 \text{ dm}^3$.

Cifras significativas: 3

Disolución de ácido clorhídrico: Volumen $V_d(HCl) = 500 \text{ cm}^3$

Concentración $[HCl] = 2,00 \text{ mol/dm}^3$

Gas cloro: Temperatura $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$

Presión $p = 101,3 \text{ kPa} = 1,013\cdot10^5 \text{ Pa}$

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

Rendimiento de la reacción r = 80,0 %

Incógnitas

Ecuaciones

De estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación: 2 Cl $^ \rightarrow$ Cl $_2$ + 2 e $^-$ Reducción: NO $_3$ + 2 H $^+$ + e $^ \rightarrow$ NO $_2$ + H $_2$ O

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

2 Cl
$$^{\scriptscriptstyle -}$$
 + 2 NO $_3^{\scriptscriptstyle -}$ + 4 H $^{\scriptscriptstyle +}$ \longrightarrow Cl $_2$ + 2 NO $_2$ + 2 H $_2$ O

Juntando los iones de signos opuestos se obtiene la reacción global:

$$2 \text{ HCl(aq)} + 2 \text{ HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ NO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

b) La cantidad de ácido clorhídrico que hay en 500 cm³ de disolución es:

$$n(HCl) = 500 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} \frac{2,00 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} = 1,00 \text{ mol HCl}$$

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

$$n(Cl_2)=1,00 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol HCl}}=0,500 \text{ mol Cl}_2$$

Suponiendo comportamiento ideal, ocuparán un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,500 \text{ mol } \text{Cl}_2 \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 12,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 12,2 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

Como el rendimiento es del 80 %, se obtendrían

$$V = 80,0 \% 12,2 \text{ dm}^3 = 9,79 \text{ dm}^3 \text{ Cl}_2$$

5. Se desea calcular en el laboratorio la entalpía de disolución del NaOH(s) y para eso se disuelven 4,0 g de NaOH en 500 cm³ de agua en un calorímetro que tiene un equivalente en agua de 15 g, produciéndose un aumento de la temperatura de 2,0 $^{\circ}$ C.



b) ¿Cuál es la entalpía molar de disolución del NaOH?

Datos: Calor específico(agua) ≈ Calor específico(disolución) = 4,18 J/g· °C y densidad(agua) = 1 g/mL.

(P.A.U. Sep. 15)

Rta.: b) $\Delta H_d^0 = -43 \text{ kJ/mol NaOH}.$

Solución:

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

Se pesa un vidrio de reloj en una balanza y se echan lentejas de NaOH con una varilla hasta que su masa aumente 4,0 g.

Rápidamente (para evitar la hidratación y carbonatación del NaOH) se echa el hidróxido de sodio en el calorímetro y se agita con una varilla, comprobando la temperatura. Se anota el valor máximo y se resta del valor inicial de la del agua.

<u>Cálculos</u>: (Supondré que los datos tienen al menos dos cifras significativas)

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

 $Q(\text{cedido en la disolución}) + Q_d(\text{ganado por la disolución}) + Q_c(\text{ganado por el calorímetro}) = 0$

La masa de agua es:

$$m(\text{agua}) = 500 \text{ cm}^3 \cdot 1.0 \text{ g/cm}^3 = 500 \text{ g agua}$$

La masa de disolución es:

El calor ganado por la disolución es:

$$Q_d = m(\text{disoluci\'on}) \cdot c_e(\text{disoluci\'on}) \cdot \Delta t = 504 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{°C}) \cdot 2.0 \text{ °C} = 4.2 \cdot 10^3 \text{ J}$$

El calor ganado por el calorímetro se calcula de forma análoga, usando el equivalente en agua del calorímetro.

$$\begin{split} Q_{\rm c} &= \textit{m}({\rm equivalente~en~agua}) \cdot \textit{c}_{\rm e}({\rm agua}) \cdot \Delta t = 15~{\rm g} \cdot 4{,}18~{\rm J/(g\cdot ^{\circ}\rm C)} \cdot 2{,}0~{\rm ^{\circ}\rm C} = 1{,}3{\cdot}10^{2}~{\rm J} \\ & Q({\rm cedido~en~la~disoluci\acute{o}n}) = -(4{,}2{\cdot}10^{3}~{\rm J} + 1{,}3{\cdot}10^{2}~{\rm J}) = -4{,}3{\cdot}10^{3}~{\rm J} \\ & \Delta H_{\rm d}^{\circ} = \frac{-4{,}3{\cdot}10^{3}~{\rm J}}{4{,}0~{\rm g~NaOH}} \, \frac{1~{\rm kJ}}{10^{3}~{\rm J}} \, \frac{40~{\rm g~NaOH}}{1~{\rm mol~NaOH}} = -43~{\rm kJ/mol~NaOH} \end{split}$$

Cuestiones y problemas de las <u>Pruebas de acceso a la Universidad</u> (P.A.U.) en Galicia.

<u>Respuestas</u> y composición de <u>Alfonso J. Barbadillo Marán</u>.

Algunos cálculos se hicieron con una <u>hoja de cálculo</u> OpenOffice (o LibreOffice) del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión <u>CLC09</u> de Charles Lalanne-Cassou.

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de <u>traducindote</u>, de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las <u>recomendaciones</u> del Centro Español de Metrología (CEM)

Actualizado: 20/03/22