UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO

JUNIO 2011

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, Y el alumno deberá escoger una de las opciones y resolver las cinco preguntas planteadas en ella, sin que pueda elegir preguntas de diferentes opciones. Cada pregunta puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

OPCIÓN A

Pregunta lA.- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cada caso su respuesta:

- **a)** La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$ corresponde al estado fundamental de un átomo.
- **b)** La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^7\ 3s^1$ es imposible.
- **c)** Las configuraciones electrónicas $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^1$ y $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 2d^1\ 3s^2$ corresponden a dos estados posibles del mismo átomo.
- **d)** La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$ corresponde a un elemento alcalinotérreo.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. **Verdadera.** Configuración electrónica fundamental del primer elemento del grupo III, ordenada por energía creciente.

b. **Verdadera.** ($2p^7$) En un subnivel p solo existen 6 estados electrónicos posibles (6 electrones) según las reglas de los número cuánticos (tres posibles valores de m y dos posibles valores de s para cada valor de m).

máximo nº e^- en un subnivel $= 4\ell + 2$; nº cuántico secundario o azimutal

$$p\ (\ell = 1);\ (\text{nº } e^-)_{máx} = 4\ell + 2 = 4 \cdot 1 + 2 = 6$$

c. **Falsa.** En el nivel dos (n = 2), no puede existir un subnivel d.

$$\text{Para } n = 2 : (\ell = 0, 1, \ldots n-1) : \begin{cases} \ell = 0: \text{ Subnivel s} \\ \ell = 1: \text{ Subnivel p} \end{cases}$$

d. **Falsa.** La configuración de la capa de valencia de los elementos del grupo II (alcalinotérreos) (III) es ns^2.

Pregunta 2A.- Se preparan disoluciones acuosas de los siguientes compuestos: ioduro de potasio, dioxonitrato (III) de sodio, bromuro de amonio y fluoruro de sodio.

- **a)** Escriba los correspondientes equilibrios de disociación y los posibles equilibrios de hidrólisis resultantes para los cuatro compuestos en disolución acuosa.
- **b)** Justifique el carácter ácido, básico o neutro de cada una.

Datos. Ka dioxonitrato (III) de hidrógeno = $7{,}2 \cdot 10^{-4}$; Ka ácido fluorhídrico = $6{,}6 \cdot 10^{-4}$; Kb amoniaco = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

a. Disociación de las sales:

- $KI \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + I^-(aq)$
- $NaNO_2 \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + NO_2^-(aq)$
- $NH_4Br \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Br^-(aq)$
- $NaF \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + F^-(aq)$

Hidrólisis: Producen hidrólisis los iones procedentes de ácidos o bases débiles (tienen constante de disociación), NO_2^-; NH_4^+; F^-.

- $NO_2^- + H_2O \leftrightarrow HNO_2 + OH^-$ hidrólisis básica
- $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$ hidrólisis ácida
- $F^- + H_2O \leftrightarrow HH + OH^-$ hidrólisis básica

b.

- KI: Sal neutra. Ninguno de los iones que produce la disociación de la sal se hidroliza, por proceder de un ácido fuerte (HI) y de una base fuerte (KOH)
- $NaNO_2$: Sal básica. Solo produce hidrólisis el ión nitrito (NO_2^-) por provecer de un ácido débil (HNO_2), el catión sodio (Na^+), no se hidroliza porque procede de una base fuerte (NaOH). Por ser básica la única hidrólisis que se produce, la disolución de la sal es básica (pH > 7).
- NH_4Br: Sal ácida. Solo produce hidrólisis el catión amonio (NH_4^+) por proceder de una base débil (NH_3), el ión bromuro (Br^-), no se hidroliza porque procede de un ácido fuerte (HBr). Por ser ácida la única hidrólisis que se produce, la disolución de la sal es ácida (pH < 7).
- HF: Sal básica. Solo produce hidrólisis el ión fluoruro (F^-) por provecer de un ácido débil (HF), el catión sodio (Na^+), no se hidroliza. Por ser básica la única hidrólisis que se produce, la disolución de la sal es básica (pH > 7).

Pregunta 3A.- Suponiendo una pila galvánica formada por un electrodo de Ag(s) sumergido en una disolución de $AgNO_3$ y un electrodo de Pb(s) sumergido en una disolución de $Pb(NO_3)_2$ indique:

a) La reacción que tendrá lugar en el ánodo.
b) La reacción que tendrá lugar en el cátodo.
c) La reacción global.
d) El potencial de la pila.

Datos. E° (Ag^+/Ag) = 0,80 V; E° (Pb^{2+}/Pb) = –0,13 V.

Puntuación máxima' por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. En el ánodo se produce la oxidación de la forma reducida del par de menor potencial (Pb)

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$$

b. En el cátodo se produce la reducción de la forma oxidada del par de mayor potencial (Ag).

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

c. La reacción global se obtiene combinando las dos semirreacciones para eliminar los electrones.

$$\begin{array}{c} Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \\ \underline{2\times\left(Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag\right)} \\ Pb + 2Ag^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2Ag \end{array}$$

d. El potencial de una pila se obtiene restando el potencial cátodo menos el potencial de ánodo.

$$E^o = E^o\left(Ag^+/Ag\right) - E^o\left(Pb^{2+}/Pb\right) = 0{,}80 - (-0{,}13) = 0{,}93\ v$$

Pregunta 4A.- La entalpía de combustión de un hidrocarburo gaseoso C_nH_{2n+2} es de –2220 kJ·mol^{-1}. Calcule:

a) La fórmula molecular de este hidrocarburo.
b) La energía desprendida en la combustión de 50 L de este gas, medidos a 25 ºC y l atm.
c) La masa de H_2O (1) que se obtendrá en la combustión anterior.

Datos. R = 0,082 atm·L·mol^{-1}· K^{-1}. Entalpías de formación (kJ·mol–1) CO_2(g) = –393; H_2O (1) = –286; C_nH_{2n+2} (g) = –106. Masas atómicas: H = 1; O = 16.

Puntuación máxima por apartado: a) 1 punto; b) y c) 0.5 puntos.

Solución.

a. Para conocer la formula molecular del hidrocarburo se necesita conocer el valor de n. El valor de n se obtiene del cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación de todos los compuestos que intervienen en el proceso.

La reacción de combustión del hidrocarburo en función de n es:

$$C_nH_{2n+2}(g) + \frac{3n+1}{2}O_2(g) \rightarrow n\,CO_2(g) + (n+1)H_2O(l)$$

La entalpía de la reacción se calcula como diferencia de la suma de las entalpías de formación de productos menos la suma de las entalpías de formación de reactivos multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H_R^o = \sum p_i \cdot \Delta H_f^o(\text{productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_f^o(\text{reactivos})$$

p_i; $r_i \equiv$ coeficientes estequiométricos

$$-2220 = n\cdot(-393) + (n+1)\cdot(-286) - (-106)$$
$$679\,n = 2040 \;:\; n \cong 3$$

La formula molecular del hidrocarburo es C_3H_8

b. $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 5\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) + 2220\,kJ$

Teniendo en cuenta que la entalpía de la reacción esta calculada para un mol de hidrocarburo, el calor desprendido en el proceso se puede calcular según:

$$\Delta Q = n(C_3H_8)\cdot \Delta H_R^o$$

Los moles de hidrocarburo gaseoso se calculan mediante la ecuación de gases ideales.

$$\Delta Q = n(C_3H_8) = \frac{P\cdot V}{R\cdot T} = \frac{1\,atm\cdot 50\,L}{0{,}082\,\frac{atm\cdot L}{mol\cdot K}\cdot 298\,K} = 2{,}05\,mol$$

$$\Delta Q = 2{,}05\,mol\cdot\left(-2220\,{}^{kJ}\!/_{mol}\right) = -4542{,}5\,kJ$$

c. La relación existente entre el hidrocarburo y el agua en el proceso de combustión es de 1 a 4, por cada mol de hidrocarburo se forman 4 moles de agua

$$n(H_20) = 4\cdot n(C_3H_8) = 4\cdot 2{,}05 = 8{,}2\,mol$$

$$(H_20) = n(H_20)\cdot M(H_20) = 8{,}2\,mol\cdot 18\,\frac{gr}{mol} = 147{,}6\,g$$

Pregunta 5A.- En un recipiente de 5 L se introducen 3,2 g de $COCl_2$ a 300 K. Cuando se alcanza el equilibrio $COCl_2 \leftrightarrow CO + Cl_2$, la presión final es de 180 mm de Hg. Calcule:

a) Las presiones parciales de $COCl_2$, CO y Cl_2 en el equilibrio.

b) Las constantes de equilibrio Kp y Kc.

Datos. R = 0,082 atm·L·mol^{-1}· K^{-1}; Masas atómicas: C = 12; 0= 16; Cl = 35,5.

Puntuación máxima por apartado: a) 1 punto.

Solución.

a. Las presiones parciales de los componentes del equilibrio se pueden calcular mediante la ecuación de gases ideales conocido el volumen, la temperatura y los moles de cada componente.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Para calcular los moles en el equilibrio hay que tener en cuenta que el fosgeno ($COCl_2$) se disocia según el siguiente cuadro de reacción.

	$COCl_2(g)$	$\Leftrightarrow$	$CO(g)$	+	$Cl_2(g)$
C. iniciales (mol)	n_o		–		–
C. Equilibrio (mol)	$n_o - x$		x		x

Siendo n_o el número de moles iniciales y x los moles de fosgeno ($COCl_2$) que se disocian.

El número total de moles en el equilibrio se puede calcular con los datos del equilibrio y como suma de los moles de cada uno de los componentes.

$$n_{Eq} = n(COCl_2)_{Eq} + n(CO)_{Eq} + n(Cl_2)_{Eq} = n_o + x$$

$$n_{Eq} = \frac{P_{Eq}\cdot V}{RT} = \frac{\frac{180}{760}\,atm\cdot 5L}{0{,}082\,\frac{atm\cdot L}{mol\cdot K}\cdot 300K} = 0{,}048\,mol : \; n_o = \frac{m(COCl_2)}{M(COCl_2)} = \frac{3{,}2g}{99\,{}^{g}\!/_{mol}} = 0{,}032\,mol$$

Sustituyendo en la igualdad anterior:

$$0{,}048 = 0{,}032 + x \;\; : \;\; x = 0{,}016$$

Número de moles y presiones parciales en el equilibrio

$$n(COCl_2)_{Eq} = n_o - x = 0{,}032 - 0.016 = 0{,}016 : P_{COCl_2} = \frac{0{,}016\,mol \cdot 0{,}082 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 300\,K}{5\,L} = 0{,}08\,atm$$

$$n(CO)_{Eq} = n(Cl_2)_{Eq} = x = 0{,}016 : P_{CO} = P_{Cl_2} = \frac{0{,}016\,mol \cdot 0{,}082 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 300\,K}{5\,L} = 0{,}08\,atm$$

El problema también se puede resolver en función de las presiones planteando el cuadro de reacción en función de la presión.

	$COCl_2(g)$	$\Leftrightarrow$	$CO(g)$	+	$Cl_2(g)$
C. iniciales (atm)	P_o		–		–
C. Equilibrio (atm)	$P_o - x$		x		x

Siendo x la presión de equilibrio del monóxido de carbono y del cloro molecular.

$$P_T = \sum P_i = P_{COCl_2} + P_{CO} + P_{Cl_2} = P_o + x$$

$$P_T = \frac{180}{760} = 0{,}24\,atm : \;\; P_o = \frac{n_o RT}{V} = \frac{\frac{3{,}2\,g}{99\,g/mol} \cdot 0{,}082 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 300\,K}{5\,L} = 0{,}16\,atm$$

$$0{,}24 = x + 0{,}16 : \;\; x = 0{,}08\,atm$$

$$P_{COCl_2} = P_o - x = 0{,}24 - 0{,}16 = 0{,}08\,atm : \;\; P_{CO} = P_{Cl_2} = x = 0{,}08\,atm$$

b. Conocidas las presiones parciales se calcula el valor de la constante K_P, y mediante la relación entre las constantes el valor de K_C.

$$K_P = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{0{,}08 \cdot 0.08}{0.08} = 0{,}08$$

$$K_c = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0{,}08}{(0{,}082 \cdot 300)^{2-1}} = 3{,}25 \times 10^{-3}$$

OPCIÓNB

Pregunta 1B.- Considere las moléculas de HCN, $CHCl_3$ y Cl_2O.

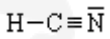
a) Escriba sus estructuras de Lewis.
b) Justifique cuáles son sus ángulos de enlace aproximados.
c) Justifique cuál o cuáles son polares.
d) Justifique si alguna de ellas puede formar enlaces de hidrógeno.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

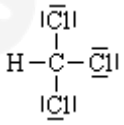
Solución.

a. Para poder determinar la estructura de Lewis es conveniente saber los pares de electrones compartidos (C≡forman enlace) y los pares de electrones solitarios (S), para lo cual se necesita conocer los electrones disponibles (D≡suma de electrones de la capa de valencia de los átomos que forman la molécula) y los electrones necesarios (N≡suma del número de electrones necesarios para que todos los átomos alcancen la configuración electrónica óptima).

- $HCN: \left\{\begin{array}{l} H: 1s^1 \\ C: 1s^2; 2s^2p^2 \\ N: 1s^2; 2s^2p^3 \end{array}\right\}: \left\{\begin{array}{l} D = 1+4+5 = 10 \\ N = 2+8+8 = 18 \\ C = N - D = 18-10 = 8\,(4\text{ enlaces}) \\ S = D - C = 10-8 = 2\,(1\text{ par}) \end{array}\right.$



- $CHCl_3: \left\{\begin{array}{l} H: 1s^1 \\ C: 1s^2; 2s^2p^2 \\ Cl: [Ne]; 3s^2p^5 \end{array}\right\}: \left\{\begin{array}{l} D = 1+4+3\cdot 7 = 26 \\ N = 2+8+3\cdot 8 = 34 \\ C = N - D = 34-26 = 8\,(4\text{ enlaces}) \\ S = D - C = 26-8 = 18\,(9\text{ pares}) \end{array}\right.$



- $Cl_2O: \left\{\begin{array}{l} Cl: [Ne]; 3s^2p^5 \\ O: 1s^2; 2s^2p^4 \end{array}\right\}: \left\{\begin{array}{l} D = 2\cdot 7+6 = 20 \\ N = 2\cdot 8+8 = 24 \\ C = N - D = 24-20 = 4\,(2\text{ enlaces}) \\ S = D - C = 20-4 = 16\,(8\text{ pares}) \end{array}\right.$

b. Los ángulos de enlace se puede obtener teniendo en cuenta la RPECV o los orbitales híbridos que forman la molécula.

RPECV: Se deben tener en cuenta los pares de electrones que rodean al átomo central (ICE ≡ índice de coordinación electrónica, representa los pares de electrones que rodean al átomo central), y el número de núcleos con los que se une (direcciones geométrica).

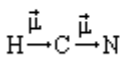
Partiendo de la estructura de Lewis:

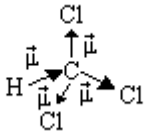
- $HCN: \left\{\begin{array}{l} I.C.E = 2 \\ \text{nucleos} = 2 \end{array}\right. \Rightarrow$ Lineal. Ángulo de enlace = 180º
- $CHCl_3 \left\{\begin{array}{l} I.C.E = 4 \\ \text{Nucleos} = 4 \end{array}\right. \Rightarrow$ Tetraédrica. Ángulo de enlace ≅ 109,5º
- $Cl_2O \left\{\begin{array}{l} I.C.E = 4 \\ \text{Nucleos} = 4 \end{array}\right. \Rightarrow$ Tetraédrica. Ángulo de enlace ≅ 109,5º

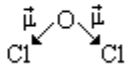
Orbitales híbridos:

- $C: 2s^2 2p^2 \xrightarrow{\text{Prom } e^-} 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \xrightarrow{\text{O.H.sp}} (sp)^1 (sp)^1 2p_y^1 2p_z^1$. Lineal. $\alpha = 180º$
- $C: 2s^2 2p^2 \xrightarrow{\text{Prom } e^-} 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \xrightarrow{\text{O.H.sp}^3} (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$. Tetraédrica. $\alpha \cong 109{,}5º$
- $O: 2s^2 2p^4 = 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 \xrightarrow{\text{O.H.sp}^3} (sp^3)^2 (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1$. Tetraédrica. $\alpha \cong 109{,}5º$

c. Las tres moléculas son polares. Las tres moléculas tienen enlaces polares y la geometría de la molécula no anula los momentos dipolares de la molécula $\left(\sum \vec{\mu}_i \neq 0\right)$.







d. Para que exista enlace de hidrógeno en una molécula el hidrógeno debe estar unido a fluor, oxigeno o nitrógeno, cosa que no sucede en ninguna de las moléculas por lo que ninguna presenta enlaces de hidrógeno

Pregunta 2B.- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cada caso su respuesta:

a) Si una reacción es endotérmica y se produce un aumento de orden del sistema entonces nunca es espontánea.
b) Las reacciones exotérmicas tienen energías de activación negativas.
c) Si una reacción es espontánea y ΔS es positivo, necesariamente debe ser exotérmica.
d) Una reacción A + B → C + D tiene ΔH = –150 kJ y una energía de activación de 50 kJ, por tanto la energía de activación de la reacción inversa es de 200 kJ.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. **Verdadero.** El criterio de espontaneidad de una reacción química es función del signo de la variación de energía libre que se produce en ella $(\Delta G_R < 0 \text{ reacc espontánea}; \Delta G_R > 0 \text{ reacc no espontánea})$. Si la reacción es endotérmica $(\Delta H > 0)$; si en la reacción aumenta el orden, disminuye el desorden $(\Delta S < 0)$, y teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para la reacción propuesta ΔG > 0 a cualquier temperatura, reacción no espontánea.

b. **Falso.** La energía de activación de una reacción nunca puede ser negativa por definición, es la energía que deben ganar los reactivos para llegar al estado de transición o complejo activado.

c. **Falso.** La afirmación que se realiza no tiene por que ser necesaria. En reacciones con ΔS positivo y endotérmicas (ΔH > 0), a temperaturas superiores a la temperatura de equilibrio, la variación de energía libre es negativa y por tanto la reacción es espontánea.

d. **Verdadero.** La energía de activación de la reacción directa (E_a) y de la reacción inversa (E_a^{-1}) están relacionadas por la expresión:

$$E_a - E_a^{-1} = \Delta H_R$$

Esta relación la cumplen los datos que proporciona la afirmación.

$$50 \text{ kJ} - 200 \text{ kJ} = -150 \text{ kJ}$$

Pregunta 3B.- Complete las siguientes reacciones químicas, formule todos los reactivos y productos orgánicos mayoritarios resultantes, nombre los productos e indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata.

a) 1–penteno + ácido bromhídrico.
b) 2–butanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente.
c) 1-butanol + ácido metanoico en presencia de ácido sulfúrico.
d) 2–metil–2–penteno + hidrógeno en presencia de catalizador.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. 1–penteno + ácido bromhídrico →

$$\underset{\text{1-penteno}}{CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3} + HBr \rightarrow \underset{\text{2-bromo-pentano}}{CH_3-CHBr-(CH_2)_2-CH_3} + \underset{\text{1-bromo-pentano}}{CH_2Br-(CH_2)_3-CH_3}$$

Reacción de adición electrófila, según la regla de Markownikoff, el producto mayoritario es el 2-bromo-pentano.

b. 2–butanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente →

$$\underset{\text{2-butanol}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_3} \xrightarrow[Q]{H_2SO_4} \underset{\text{2-buteno}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{\text{1-buteno}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} + H_2O$$

Reacción de eliminación (deshidratación de un alcohol). Según la regla de Saytzeff el producto mayoritario será el 2-buteno, la formación del alqueno se produce siempre hacia el carbono más sustituido que generan alquenos termodinámicamente más estables.

c. 1-butanol + ácido metanoico en presencia de ácido sulfúrico →

$$\underset{\text{1-butanol}}{CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_3} + \underset{\text{ac. metanoico}}{HCOOH} \rightarrow \underset{\text{metanoato de butilo}}{HCO-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} + H_2O$$

Reacción de esterificación entre un ácido y un alcohol.

d. 2–metil–2–penteno + hidrógeno en presencia de catalizador →

$$\underset{\text{2 - metil - 2 - penteno}}{CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_3} + H_2 \xrightarrow{\text{Catalizador}} \underset{\text{2 - metil - pentano}}{CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3}$$

Reacción de hidrogenación de alquenos, es una adición nucleófila.

Pregunta 4B.- Se hace reaccionar completamente una muestra de dióxido de manganeso con ácido clorhídrico comercial, de una riqueza en peso del 38% y de densidad 1,18 kg·L^{-1}, obteniéndose cloro gaseoso y Mn^{2+}.

a) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
b) Escriba la reacción molecular global que tiene lugar.
c) ¿Cuál es la masa de la muestra de dióxido de manganeso si se obtuvieron 7,3 L de gas cloro, medidos a 1 atm y 20 °C?
d) ¿Qué volumen de ácido clorhídrico comercial se consume?

Datos. R = 0,082 atm·L·mol^{-1}· K^{-1}; Masas atómicas: H = 1; 0= 16; Cl = 35,5; Mn = 55.

Puntuación máxima por apal1ado: 0.5 puntos.

Solución.

a. $MnO_2 + HCl \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}$

Elementos que cambian de valencia; $\begin{cases} Mn^{4+} \xrightarrow{2e^-} Mn^{2+} \\ Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl^0 \end{cases}$

- Semireacción de reducción : $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
- Semireacción de oxidación : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

b. Se combinan las semirreacciones para eliminar los electrones (en este caso con sumar las semirreacciones se eliminan los electrones), obteniéndose la reacción iónica global.

$$\begin{array}{r} MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \\ 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \\ \hline MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \end{array}$$

La reacción global se obtiene a partir de la iónica transformando los protones en ácido clorhídrico y el manganeso (II) en dicloruro de manganeso, utilizando los cloruros que se han añadido en exceso con el ácido clorhídrico y no se han oxidado

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

c. La estequiometria de la reacción permite obtener el factor de conversión entre el cloro y el dióxido de manganeso

$$\frac{MnO_2}{Cl_2} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(MnO_2) = n(Cl_2)$$

El número de moles de cloro gaseoso se obtiene con la ecuación de gases ideales.

$$P \cdot V = nRT \;:\; n(Cl_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{1\,atm \cdot 7{,}3\,L}{0{,}082\,\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 293\,K} = 0{,}3\,mol$$

$$n(MnO_2) = n(Cl_2) = 0{,}3mol \;:\; m(MnO_2) = n(MnO_2) \cdot M(MnO_2) = 0{,}3\,mol \cdot 87\,{}^{g}\!/_{mol} = 26{,}1\,g$$

d. Por estequiometria: $\frac{HCl}{Cl_2} = \frac{4}{1} \Rightarrow n(HCl) = 4n(Cl_2)$

$$n(HCl) = 4 \cdot 0{,}3 = 1{,}2\,mol : \; m(HCl) = n(HCl) \cdot M(HCl) = 1{,}2\,mol \cdot 36{,}5\,{}^{g}\!/_{mol} = 43{,}8\,g$$

En la reacción se consumen 43,8 g de HCl, si proviene de una disolución de de 38% de riqueza en peso, la masa de la disolución necesaria será:

$$\%(Peso) = \frac{m_s}{m_{d+s}} \cdot 100 \Rightarrow m_{d+s} = \frac{m_s}{\%(Peso)} \cdot 100 = \frac{43{,}8}{38} \cdot 100 = 115{,}3\,g \text{ de disolución}$$

Conocida la masa de la disolución y la densidad se puede calcular el volumen del ácido clorhídrico comercial $\left(d_{d+s} = 1{,}18\,{}^{kg}\!/_{L} = 1{,}18\,{}^{g}\!/_{mL}\right)$.

$$V = \frac{m}{d} = \frac{115{,}3\,g}{1{,}18\,{}^{g}\!/_{mL}} = 97{,}7\,mL$$

Pregunta 5B.- Se dispone de una disolución acuosa de KOH de concentración 0,04 M y una disolución acuosa de HCl de concentración 0,025 M. Calcule:

a) El pH de las dos disoluciones.

b) El pH de la disolución que se obtiene si se mezclan 50 mL de la disolución de KOH y 20 mL de la disolución de HCl.

c) El volumen de agua que habría que añadir a 50 mL de la disolución de KOH para obtener una disolución de pH 12.

Puntuación máxima por apartado: a) 0.5 puntos; b) y e) 0,75 puntos.

Solución.

a. KOH: base fuerte, se disocia totalmente, la concentración de OH^- coincide con la concentración inicial de la base.

$$KOH \xrightarrow{H_2O} K^+ + OH^-$$

	KOH	K^+	OH^-
C. iniciales	c_o	–	–
C. finales	≈ 0	c_o	c_o

$$\left[OH^-\right] = c_o = 0{,}04\,M$$

Conocida la concentración de oxidrilos (OH^-), se calcula el pOH, y de este el pH (pH = 14 – pOH).

$$pOH = -\log\left[OH^-\right] = -\log(0{,}04) = 1{,}4 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1{,}4 = 12{,}6$$

HCl: ácido fuerte, se disocia totalmente, la concentración de H_3O^+ coincide con la concentración inicial del ácido.

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

	HCl	H_2O	Cl^-	H_3O^+
C. iniciales	c_o	exceso	–	–
C.finales	≈ 0	exceso	c_o	c_o

$$\left[H_3O^+\right] = c_o = 0{,}025\,M$$

Por definición de pH

$$pH = -\log\left[H_3O^+\right] = -\log(0{,}025) = 1{,}6$$

b. Reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte, se neutralizan formando agua hasta que se agota el reactivo que esta en defecto, el reactivo en exceso sigue disociándose hasta que se agota.

Para hacer el cuadro de reacción hay que calcular las concentraciones de ácido y base que se han modificado al mezclar las disoluciones.

- KOH: $V_o \cdot [KOH]_o = V_T \cdot [KOH]$: $[KOH] = [KOH]_o \cdot \frac{V_o}{V_T} = 0{,}04 \cdot \frac{50\times10^{-3}}{70\times10^{-3}} \approx 0{,}029\,M$
- HCl: $V_o \cdot [HCl]_o = V_T \cdot [HCl]$: $[HCl] = [HCl]_o \cdot \frac{V_o}{V_T} = 0{,}025 \cdot \frac{20\times10^{-3}}{70\times10^{-3}} = 7{,}1\times10^{-3}\,M$

$$HCl + KOH \xrightarrow{H_2O} Cl^-(aq) + K^+(aq) + OH^- + H_2O$$

	HCl	KOH	$Cl^-(aq)$	$K^+(aq)$	OH^-	H_2O
C. i.	0,029	$7{,}1\times10^{-3}$	–	–	–	exceso
C. f.	≈ 0	≈ 0	0,029	$7{,}1\times10^{-3}$	$0{,}029 - 7{,}1\times10^{-3}$	exceso

$$\left[OH^-\right] = 0{,}029 - 7{,}1\times10^{-3} = 0{,}021\,M$$

La concentración de OH^- permite calcular el pOH, y conocido el pOH se calcula el pH (pH = 14 – pOH).

$$pOH = -\log\left[OH^-\right] = -\log(0{,}021) = 1{,}68 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1{,}68 = 12{,}32$$

c. El apartado se resuelve por la definición de molaridad conocida la concentración y el número de moles de la disolución.

La concentración se obtiene del pOH por tratarse de una base fuerte.

$$[KOH] = \left[OH^-\right] = 10^{-pOH} = 10^{-(14-pH)} = 10^{pH-14} = 10^{12-14} = 10^{-2}\ M$$

Los moles de KOH se calculan con el volumen y concentración de la disolución empleada.

$$n(KOH) = M \cdot V = 0{,}04\ {}^{mol}\!/_{L} \cdot 50 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}\ mol$$

Conocidos los moles y la concentración molar se calcula el volumen de la disolución.

$$M = \frac{n}{V}\ :\ V = \frac{n}{M} = \frac{2 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0{,}2\ L = 200\ mL$$

El volumen de agua que habrá que añadir es la diferencia entre el volumen de la disolución y el volumen de la disolución de KOH utilizado.

$$V(H_2O) = 200 - 50 = 150\ mL$$