

Proba de Avaliación do Bacharelato para o Acceso á Universidade Convocatoria ordinaria 2022

QUÍMICA

El examen consta de 8 preguntas, de las que podrá responder un <u>MÁXIMO DE 5</u>, combinadas como quiera. Cada pregunta vale 2 puntos (1 punto por apartado). Si responde más preguntas de las permitidas, solo se corregirán las 5 primeras respondidas.

PREGUNTA 1.

1.1. Explique **razonadamente** cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde a un estado excitado, cuál la un estado fundamental y cuál sería un estado prohibido.

(i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

(ii) 1s² 2s³ 2p⁶ 3s²

(iii) $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$

Código: 24

1.2. Justifique el hecho de que la molécula de CO2 sea apolar mientras que la molécula de H2O es polar.

PREGUNTA 2.

- 2.1. Explique **razonadamente** por qué a 1 atm de presión y 25 $^{\circ}$ C de temperatura, el H₂S es un gas y el H₂O un líquido.
- <u>2.2.</u> Escriba la reacción que sucede cuando el 2-metil-1-buteno reacciona con HCl, dando lugar a dos halogenuros de alquilo. Nombre los compuestos obtenidos e indique **razonadamente** si alguno de ellos presenta isomería óptica.

PREGUNTA 3.

- 3.1. Explique **razonadamente**, escribiendo las correspondientes reacciones, qué sucederá si añadimos limaduras de hierro a una disolución de Cu²⁺(ac).
- 3.2. La ecuación de la velocidad de la siguiente reacción 2 NO(g) + 2 H₂(g) \rightleftharpoons N₂(g) +2 H₂O(g) viene dada por la siguiente expresión: $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$. Indique el orden total de la reacción y deduzca las unidades de la constante de la velocidad.

PREGUNTA 4.

Se disuelven 46 g de ácido metanoico, HCOOH, en 10 L de agua, obteniendo una disolución de pH igual a 2,52. 4.1. Calcule el grado de disociación del ácido.

4.2. Determine la constante K_a del ácido y la constante K_b de su base conjugada.

PREGUNTA 5.

La solubilidad del difluoruro de bario (BaF_2) en agua pura a 25 °C es 1,30 g/L. Calcular a dicha temperatura: 5.1. El producto de solubilidad del difluoruro de bario.

5.2. La solubilidad del difluoruro de bario, en moles/L, en una disolución acuosa 1,0 M de cloruro de bario totalmente disociado.

PREGUNTA 6.

En un recipiente cerrado de 5 L, en el que previamente se hizo el vacío, se introducen 0,4 moles de SO_2CI_2 y se calienta a 400 °C, descomponiéndose según la reacción: $SO_2CI_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + CI_2(g)$.

Cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 36,5 % del SO₂Cl₂ inicial. Calcule:

- 6.1. Las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.
- 6.2. El valor de K_c y K_p a dicha temperatura.

PREGUNTA 7.

Se toman 30,0 mL de una disolución 6,0 M de HCl y se diluyen con agua hasta un volumen final de 250 mL. 25,0 mL de esta disolución diluida necesitaron 20,0 mL de una disolución de hidróxido de calcio para su neutralización.

- 7.1. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule la molaridad de la disolución de la base.
- 7.2. Nombre y dibuje el material necesario e indique el procedimiento empleado para la valoración.

PREGUNTA 8.

Se disuelven 3,0 g de $SrCl_2$ en 25 mL de agua y 4,0 g de Li_2CO_3 en otros 25 mL de agua. A continuación, se mezclan las dos disoluciones, llevándose a cabo la formación de un precipitado del que se obtienen 1,55 g.

- 8.1. Escriba la reacción que tiene lugar, identificando el precipitado, y calcule el rendimiento de la misma. 8.2. Describa el procedimiento que emplearía en el laboratorio para separar el precipitado obtenido,
- dibujando el montaje y el material que precisa emplear.

 Datos: $R = 8,31 \text{ J/(K·mol)} = 0,082 \text{ atm·L/(K·mol)}; 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}; K_w = 1,0·10^{-14}.$

Datos: $R = 8,31 \text{ J/(K·mol)} = 0,082 \text{ atm·L/(K·mol)}; 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}; K_w = 1,0 E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}; E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}.$

Soluciones

1.1. Explica razonadamente cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde a un estado excitado, cuál la un estado fundamental y cuál sería un estado prohibido.

- (i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- (ii) 1s² 2s³ 2p⁶ 3s²
- (iii) 1s2 2s2 2p6 3p1

(A.B.A.U. Jun. 22)

3d

4d

6ď

2p

3p

6p

Solución:

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.

orede 4s

El principio de mínima energía dice que los electrones deben ir ocupando los orbitales en orden creciente de energía. El orden de energía de los orbitales puede verse en el diagrama de Möller, siguiendo el sentido de las flechas de arriba a abajo.

Quedaría:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con los mismos cuatro números cuánticos iguales. Los tres primeros números cuánticos definen las propiedades del orbital atómico:

n: principal, indica el nivel de energía.

Los valores posibles son números enteros: n = 1, 2, 3...

l: secundario, indica la forma del orbital.

Los valores posibles son: l = 0, 1, 2..., n - 1.

m: magnético, indica la orientación del orbital.

Los valores posibles son: m = -l, -l + 1..., -1, 0, 1..., l - 1, l.

El último número cuántico:

s: spin, indica el sentido de giro del electrón. Los valores posibles son: $s = +\frac{1}{2} y - \frac{1}{2}$.

La regla de máxima multiplicidad de Hund dice que los electrones del mismo subnivel tienden a disponerse con sus espines paralelos.

- (i) 1s² 2s² 2p6 3s² 3p6 4s². Corresponde a un estado fundamental, ya que cumple los principios de mínima energía y de exclusión de Pauli.
- (ii) 1s² 2s³ 2p6 3s². Es un estado prohibido por el principio de exclusión de Pauli. Non puede haber tres electrones en un orbital 2s. Los números cuánticos del orbital 2s serían (2, 0,0). Como solo existen dos valores posibles del número cuántico de spin, los dos primeros electrones tendrían (2, 0,0, +½) y (2, 0,0, -½) y el tercer electrón de ese orbital debería repetir los cuatro números cuánticos con uno de los dos primeros electrones, lo que incumpliría el principio de exclusión de Pauli.
- (iii) 1s² 2s² 2p6 3p¹. Es un estado excitado, ya que el estado fundamental tiene la configuración: 1s² 2s² 2p6 3s¹, puesto que el orbital 3s es de menor energía que el 3p. El electrón 3s¹ del estado fundamental podría absorber un cuanto de energía para saltar a un orbital 3p, y el átomo se encontraría en un estado excitado.
- 1.2. Justifica el hecho de que la molécula de CO₂ sea apolar mientras que la molécula de H₂O es polar. (A.B.A.U. Jun. 22)

Solución:

a) 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 la que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta a 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	CO_2	H_2O
Átomo central	С	O
Configuración electrónica fundamental	$2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Configuración electrónica excitada	$2s^{1}\ 2p_{x}^{1}\ 2p_{y}^{1}\ 2p_{z}^{1}$	
Diagrama de Lewis	:o::c::o:	н: Ö : Н
Pares σ	2	2
Pares π	2	0
Pares no enlazantes	0	2
Pares que se repelen	2	4
Disposición de los pares	lineal	tetraédrica
Ángulo de enlace	180°	105°
Forma de la molécula	lineal	angular plana
	O=C=O	Н <u></u> О-Н

La molécula de CO₂ es lineal. La TRPECV lo explica porque el átomo central de carbono solo está unido a dos átomos de oxígeno y no tiene pares electrónicos no enlazantes, como se ve en el diagrama electrónpunto de Lewis: :O:*C:*O:

La repulsión entre los electrones de los enlaces explica una disposición lineal con ángulo de 180°.

La molécula de H₂O es angular. La TRPECV lo explica porque el átomo central de oxígeno está unido a dos átomos de hidrógeno y tiene dos pares electrónicos no enlazantes, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis: H*O*H

La repulsión entre los electrones de los enlaces y los de los pares no enlazantes explica una disposición casi tetraédrica entre los pares de electrones con un ángulo H–O–H algo menor de 109,5°. La molécula de H₂O es angular con un ángulo de 105°.

b) La electronegatividad mide la tendencia que tiene un átomo a atraer hacia sí el par de electrones del enlace y la resistencia a dejarlos marchar. El elemento más electronegativo es el flúor y después el oxígeno. Como el oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono y que el hidrógeno, tanto el enlace $O^{\delta-} \to C^{\delta+}$ como el $O^{\delta-} \to H^{\delta+}$ serán polares. La diferencia está en la forma de las moléculas.

El momento dipolar se puede representar por un vector. Como la molécula de CO2 es lineal, la resultante de los vectores dipolares $O^{\delta^{-}} \to C^{\delta^{+}} \leftarrow O^{\delta^{-}}$ de igual valor y sentidos opuestos es nula. La molécula de CO_2 es apolar.

En el agua, al tener una molécula angular, la resultante de los vectores dipolares $H \overset{\delta_+}{=} \overset{O}{\sim} \overset{\delta_-}{\sim} _{L_1 \delta_+}$ no es nula. La

molécula de H₂O es polar.

El agua tiene un punto de ebullición más alto porque sus moléculas están unidas por puentes de hidrógeno que son fuerzas de mayor intensidad que las de Van der Waals, ya que el agua contiene átomos de hidrógenos unidos a un elemento electronegativo del segundo período (el oxígeno) y la molécula de agua es polar.

2.1 Explica razonadamente por qué a 1 atm de presión y 25 °C de temperatura, el H₂S es un gas y el H₂O un líquido.

(A.B.A.U. Jun. 22)

Solución:

Se consideran tres tipos de fuerzas intermoleculares: de dispersión, dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno. Las fuerzas de dispersión o de Van der Waals están presentes en todos los compuestos covalentes. En principio son las más débiles, pero aumentan considerablemente con la masa molecular del compuesto.

Las siguientes en intensidad son las fuerzas dipolo-dipolo. Aparecen en compuestos que tengan moléculas con momento dipolar. Para que haya momento dipolar en un enlace debe haber una diferencia de electronegatividad entre los átomos que une. Además, as moléculas deben tener una asimetría que permita que los momentos dipolares de los enlaces no se anulen.

Las de mayor intensidad son los llamados puntes de hidrógeno o enlaces de hidrógeno. Las presentan moléculas que contienen átomos pequeños (del segundo período) muy electronegativos (N, O y F) unidos a átomos de hidrógeno.

Las moléculas de agua están unidas por puntes de hidrógeno que son fuerzas de mayor intensidad que las de dipolo-dipolo (que también están presentes en ellas) y que las de Van der Waals, ya que contienen átomos de hidrógeno unidos a un elemento electronegativo del segundo período (el oxígeno) y la molécula de agua es polar.

La molécula de sulfuro de hidrógeno no cumple el requisito para presentar puentes de hidrógeno, porque el azufre tiene un radio atómico más grande y el momento dipolar de la molécula es menor porque el azufre es menos electronegativo que el oxígeno. Aunque la masa molar del H₂S es mayor que la del H₂O, el mayor valor de las fuerzas de dispersión no compensa la intensidad de la fuerza de los enlaces de hidrógeno. Como las fuerzas intermoleculares del agua son mucho más intensas que las del H₂ S, su temperatura de ebullición es más alta.

Eso permite entender por qué a 1 atm de presión y 25 °C de temperatura, el H₂S es un gas y el H₂O un líquido.

- 2.2 Escribe la reacción que sucede cuando el 2-metil-1-buteno reacciona con HCl, dando lugar a dos halogenuros de alquilo. Nombra los compuestos obtenidos e indica razonadamente si alguno de ellos presenta isomería óptica.

 - (A.B.A.U. Jun. 22)

Solución:

Son reacciones de adición

$$\begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 - CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} + HCl \longrightarrow CH_3 - \begin{array}{c} CH_3 \\ C - CH_2 - CH_3 \end{array} \qquad \text{(2-cloro-2-metilbutano)}.$$

$$\begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 - CH_3 \\ CH_3 \end{array} + HCl \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2CI - CH - CH_2 - CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad \text{(1-cloro-2-metilbutano)}.$$

El 1-cloro-2-metilbutano tiene isomería óptica porque el carbono 2 es asimétrico. Está unido a cuatro grupos distintos: hidrógeno (-H), etilo (-CH₂-CH₃), clorometilo (-CH₂Cl) y metilo (-CH₃). Tiene dos isómeros ópticos que son imágenes especulares, llamados enantiómeros.

3.1. Explica razonadamente, escribiendo las correspondientes reacciones, qué sucederá si añadimos limaduras de hierro a una disolución de Cu2+(ac).

Datos: $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V}$; $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$.

(A.B.A.U. Jun. 22)

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 contrarios, la condición para que una reacción sea espontánea es que el potencial electroquímico sea positivo: E > 0.

Para la reacción:

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

Las semirreacciones son:

Reducción: $\begin{array}{cccc} \text{Cu}^{2+} + 2 \ \text{e}^{-} & \rightarrow \text{Cu} & \textit{E}^{\circ} = 0{,}34 \ \text{V} \\ \text{Oxidación:} & \underline{\text{Fe}} & \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \ \text{e}^{-} & \textit{E}^{\circ} = 0{,}44 \ \text{V} \\ \hline \text{Fe} + \text{Cu}^{2+} & \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu} & \textit{E}^{\circ} = 0{,}78 \ \text{V} \\ \end{array}$

El potencial de la reacción global sale positivo, por tanto, el proceso será espontáneo. El hierro se oxidará a ion Fe^{2+} y el ion Cu^{2+} se depositará cómo cobre metálico.

- 3.2. La ecuación de la velocidad de la siguiente reacción 2 NO(g) + 2 H₂(g) \rightleftharpoons N₂(g) +2 H₂O(g) viene dada por la siguiente expresión: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$. Indica el orden total de la reacción y deduce las unidades de la constante de la velocidad.
 - (A.B.A.U. Jun. 22)

Solución:

La ecuación de velocidad es:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$$

El orden total de reacción es la suma de los exponentes: 2 + 1 = 3.

Como las unidades de la velocidad de reacción son [v] mol/dm³/s, las unidades de la constante de velocidad son:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]} \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$
$$[k] = \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- P.4. Se disuelven 46 g de ácido metanoico, HCOOH, en 10 L de agua, obteniendo una disolución de pH igual a 2,52.
 - a) Calcula el grado de disociación del ácido.
 - b) Determina la constante K_a del ácido y la constante K_b de su base conjugada.

(A.B.A.U. Jun. 22)

Rta.: a) $\alpha = 3.02 \%$; b) $K_a = 9.4 \cdot 10^{-5}$; $K_b = 1.1 \cdot 10^{-10}$.

Datos	Cifras significativas: 3
Masa de ácido metanoico	m(HCOOH) = 46.0 g

Volumen de disolución $V = 10,0 \text{ dm}^3$ pH de la disolución pH = 2,52

Masa molar del ácido metanoico M(HCOOH) = 46,0 g/mol

Incógnitas

Grado de disociación lpha

Constante de acidez del ácido metanoico $K_{\rm a}$

Constante de basicidad dsu base conjugada. $K_{\rm b}$

Otros símbolos

Concentración de la sustancia X [X]

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido metanoico: $\text{HCOOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq}) \quad K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_e \cdot [\text{H}^+]_e}{[\text{HCOOH}]_e}$

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

Grado de disociación $\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$

Relación entre la constante de acidez y la de basicidad $K_{\rm a} \cdot K_{\rm b} = K_{\rm w}$

Solución:

a) Como pH = $-\log[H^+]$,

$$2,52 = -log[H^{+}]$$

$$[H^{+}]_{e} = 10^{-2,52} = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^{3}$$

La concentración inicial (antes de disociarse) de ácido metanoico es:

$$[HCOOH]_0 = \frac{n(HCOOH)}{V} = \frac{46.0 \text{ g HCOOH}}{10.0 \text{ dm}^3 \text{ D}} = \frac{1 \text{ mol HCOOH}}{46.0 \text{ g HCOOH}} = 0,100 \text{ mol HCOOH/dm}^3 \text{ D}$$

De la estequiometría de la reacción de disociación

$$HCOOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCOO^-(aq)$$

se deduce que la concentración de ácido metanoico disociado $[HCOOH]_d$ es la misma que a de los iones hidrógeno producidos $[H^+]_e$ y a de los iones metanoato $[HCOO^-]_e$

$$[HCOOH]_d = [H^+]_e = [HCOO^-]_e = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Escribiendo en una tabla las concentraciones de cada especie:

		НСООН	\rightleftharpoons	H⁺	HCOO-	
[X] ₀	Concentración inicial	0,100		≈ 0	0	mol/dm³
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	3,02·10 ⁻³	\rightarrow	$3,02 \cdot 10^{-3}$	3,02·10 ⁻³	mol/dm³
[X] _e	Concentración en el equilibrio	$0,100 - 3,02 \cdot 10^{-3} = 0,097$		3,02·10 ⁻³	3,02·10 ⁻³	mol/dm³

La constante de acidez K_a es:

$$K_{a} = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}^{+}]_{e}}{[\text{HCOOH}]_{e}} = \frac{3,02 \cdot 10^{-3} \cdot 3,02 \cdot 10^{-3}}{0,097} = 9,4 \cdot 10^{-5}$$

Su base conjugada reacciona con el agua según el siguiente equilibrio:

$$HCOO^{-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^{-}(aq)$$

La constante de basicidad de su base conjugada es:

$$K_{b} = \frac{[\text{HCOOH}]_{e} \cdot [\text{OH}^{-}]_{e}}{[\text{HCOO}^{-}]_{e}}$$

que puede calcularse a partir de la constante de acidez porque:

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{e} \cdot [\text{H}^{+}]_{e}}{[\text{HCOOH}]_{e}} \cdot \frac{[\text{HCOOH}]_{e} \cdot [\text{OH}^{-}]_{e}}{[\text{HCOO}^{-}]_{e}} = [\text{H}^{+}]_{e} \cdot [\text{OH}^{-}]_{e} = K_{w}$$

$$K_{b} = \frac{K_{w}}{K_{a}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{9,4 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

6

b) El grado de disociación es

$$\alpha = \frac{[s]_d}{[s]_0} = \frac{3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}{0,100 \text{ mol/dm}^3} = 0,0302 = 3,02 \%$$

- P.5. La solubilidad del fluoruro de bario en agua pura a 25 °C es 1,30 g/dm³. Calcula a dicha temperatura:
 - a) El producto de solubilidad del fluoruro de bario.
 - b) La solubilidad del fluoruro de bario, en mol/dm³, en una disolución acuosa de cloruro de bario de concentración 1.0 mol/dm³ totalmente disociado.

(A.B.A.U. Jun. 22)

Rta.: a) $K_s = 1,63 \cdot 10^{-6}$; b) $s_2 = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Datos Cifras significativas: 3

Solubilidad del Ba F_2 $s' = 1,30 \text{ g/dm}^3$

Concentración de la disolución del $BaCl_2$ [BaCl₂] = 1,00 mol/dm³

Masa molar del fluoruro de bario $M(BaF_2) = 175 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Producto de solubilidad del Ba F_2 K_s

Solubilidad del BaF₂ en BaCl₂ 1 mol/dm³ s₂

Otros símbolos

Concentración (mol/dm³) en de BaF₂ en agua

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

Concentración molar (mol/dm³) s = n / V = s' / M

Producto de solubilidad del equilibrio: $B_b A_a(s) \rightleftharpoons b B^{\beta+}(aq) + a A^{\alpha-}(aq)$ $K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) La solubilidad del fluoruro de bario es:

$$[BaF_2] = s = \frac{1.3 \text{ g/dm}^3}{175 \text{ g/mol}} = 0.00741 \text{ mol/dm}^3$$

El equilibrio de solubilidad es

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2 F^{-}(aq)$$

		BaF ₂	\rightleftharpoons	Ba ²⁺	2 F-	
Concentración en el equilibrio	[X] _e			s	2 s	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [F^{-}]_e^2 = s (2 s)^2 = 4 s^3 = 4 \cdot (0.00741)^3 = 1.63 \cdot 10^{-6}$$

b) Se supone que la concentración de cloruro de bario tiene tres cifras significativas. El cloruro de bario estará totalmente disociado.

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

$$[Ba^{2+}] = [BaCl_2] = 1,00 \text{ mol } Ba^{2+} / dm^3 D$$

		BaF ₂	\rightleftharpoons	Ba ²⁺	2 F-	
Concentración inicial	[X] ₀			1,00	0	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	[X] _r	S_2	\rightarrow	S_2	2 s ₂	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	[X] _e			$1,00 + s_2$	$2 s_2$	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [F^-]_e^2 = (1,00 + s_2) (2 s_2)^2 = 1,63 \cdot 10^{-6}$$

En primera aproximación, podemos considerar despreciable s_2 frente a 1,00, ($s_2 \ll 1,00$). Entonces:

$$1,00 \cdot (2 s_2)^2 \approx 1,63 \cdot 10^{-6}$$
$$s_2 = \sqrt{\frac{1,63 \cdot 10^{-6}}{1,00 \cdot 4}} = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

que es despreciable.

Si se quiere, se puede calcular la solubilidad en g/dm³, que sería

$$s'_{2} = 6.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^{3} \cdot 175 \text{ g/mol} = 0.112 \text{ g/dm}^{3}$$

Análisis: Se ve que la solubilidad en BaCl₂, $s_2 = 6.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ es menor que la solubilidad en agua, $s_1 = 6.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 0,00741 mol/dm³, debido al efecto del ion común Ba²+.

- P.6. En un recipiente cerrado de 5 dm³, en el que previamente se hizo el vacío, se introducen 0,4 moles de SO_2Cl_2 y se calienta a 400 °C, descomponiéndose según la reacción: $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$. Cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 36,5 % del SO₂Cl₂ inicial. Calcula:
 - a) Las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.
 - b) El valor de K_c y K_p a dicha temperatura.

Dato: $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(A.B.A.U. Jun. 22)

a) $p(SO_2Cl_2) = 2.81$ atm; $p(SO_2) = p(Cl_2) = 1.61$ atm; b) $K_c = 0.0168$; $K_p = 0.927$. Rta.:

Datos Cifras significativas: 3

 $V = 5.00 \text{ dm}^3$ Gas: Volumen

 $T = 400 \,^{\circ}\text{C} = 673 \,^{\circ}\text{K}$ **Temperatura**

Cantidad inicial de SO₂Cl₂ $n_0 = 0,400 \text{ mol}$

Grado de disociación $\alpha = 36.5 \% = 0.365$

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio $p(SO_2Cl_2), p(SO_2), p(Cl_2)$

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Concentración de una especie X [X]

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm X})$

Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales $p_t = \sum p_i$

[X] = n(X) / VConcentración de la sustancia X

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

 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n}$ Grado de disociación

 $K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{d}}{\left[A\right]_{e}^{a} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{a}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$ Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Solución:

a) La ecuación de disociación es:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Como el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm 0}}$$

La cantidad de SO₂Cl₂ disociada será:

$$n_{\rm d} = \alpha \cdot n_0 = 0.365 \cdot 0.400 = 0.146 \text{ mol SO}_2\text{Cl}_2 \text{ disociados.}$$

Con la estequiometría de la reacción, se calculan las cantidades de cada gas en el equilibrio.

		SO ₂ Cl ₂	\Rightarrow	SO ₂	Cl ₂	
Cantidad inicial	n_0	0,400		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_{r}	0,146	\rightarrow	0,146	0,146	mol
Cantidad en el equilibrio	n_{e}	0,400 - 0,146 = 0,254		0,146	0,146	mol

Las concentraciones serán:

$$[SO_{2}Cl_{2}]_{e} = 0,254 \ mol \ SO_{2}Cl_{2}/\ 5,00 \ dm^{3} = 0,0508 \ mol \ / \ dm^{3}$$

$$[Cl_2]_e = [SO_2]_e = 0.146 \text{ mol} / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0292 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Suponiendo comportamiento ideal para los gases, las presiones parciales valdrán:

$$p(SO_2Cl_2) = \frac{n(SO_2Cl_2) \cdot R \cdot T}{V} = [SO_2Cl_2] \cdot R \cdot T = 0,0508 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 2,81 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T = 0,0292 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 1,61 \text{ atm}^{-1} \cdot 673 \text{ K}$$

a) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[SO_2]_e \cdot [Cl_2]_e}{[SO_2Cl_2]_e} = \frac{0.0292 \cdot 0.0292}{0.0580} = 0.0168$$
 (concentraciones en mol/dm³)

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_{p} = \frac{p_{e}(SO_{2}) \cdot p_{e}(Cl_{2})}{p_{e}(SO_{2}Cl_{2})} = \frac{[SO_{2}]_{e} \cdot R \cdot T [Cl_{2}]_{e} \cdot R \cdot T}{[SO_{2}Cl_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[SO_{2}]_{e} \cdot [Cl_{2}]_{e}}{[SO_{2}Cl_{2}]_{e}} \cdot R \cdot T = K_{c} \cdot R \cdot T$$

$$K_{p} = K_{c} \cdot R \cdot T = 0.0168 \cdot 0.082 \cdot 673 = 0.927 \text{ (presiones en atm)}$$

- P.7. Se toman 30,0 cm³ de una disolución de HCl de concentración 6,0 mol/dm³ y se diluyen con agua hasta un volumen final de 250 cm³. 25,0 cm³ de esta disolución diluida necesitaron 20,0 cm³ de una disolución de hidróxido de calcio para su neutralización.
 - a) Escribe la reacción que tiene lugar y calcula la concentración molar de la disolución de la base.
 - b) Nombra y dibuja el material necesario e indica el procedimiento empleado para la valoración.

(A.B.A.U. Jun. 22)

Rta.: a) $[Ca(OH)_2] = 0.45 \text{ mol/dm}^3$.

Solución:

Cálculo de dilución:

En 30,0 cm³ de disolución de HCl de concentración 6,0 mol/dm³ hay:

$$n(\text{HCl}) = \frac{30.0 \text{ cm}^3 \text{ D} \cdot 6.0 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} = \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} = 0.18 \text{ mol HCl}$$

Al disolverse en agua hasta 250 cm³ (=0, 250 dm³) la concentración de la disolución obtenida será:

$$[HCl] = 0.18 \text{ mol } HCl / 0.250 \text{ dm}^3 = 0.72 \text{ mol/dm}^3$$

a) La reacción ajustada es

$$2 \text{ HCl(aq)} + \text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

<u>Cálculos</u>: Si se gastaron 25,0 cm³ de disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,72 mol/dm³, la cantidad de ácido clorhídrico que reacciona es:

$$n(HCl) = 25.0 \text{ cm}^3 \text{ D HCl} \frac{0.72 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HCl}} = 0.018 \text{ mol HCl}$$

La cantidad de hidróxido de calcio que reacciona es:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0.018 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol HCl}} = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$$

Y la concentración de la disolución de Ca(OH)2 es:

$$[Ca(OH)_2] = \frac{9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Ca(OH)_2}{20.0 \text{ cm}^3 \text{ D } Ca(OH)_2} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} = 0.45 \text{ mol } Ca(OH)_2 / \text{dm}^3 \text{ D}$$

Material: Bureta (1) de 25 cm³ (graduada en 0,1 cm³), pipeta (1) de 20 cm³ con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 100 cm³, disolución de fenolftaleína.

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.

Procedimiento de valoración: Con una pipeta de 25 cm³ se miden 25,0 cm³ de disolución de HCl de concentración 0,72 mol/dm³ y se vierten en un matraz erlenmeyer de 100 cm³. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y la disolución no cambia de color. Se llena una bureta de 25 cm³ con disolución de Ca(OH)² 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 lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de Ca(OH)² en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el color del contenido del erlenmeyer pase a rosa fucsia. Se anota el volumen de Ca(OH)² gastado (p. ej. 20,5 cm³) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con Ca(OH)² hasta el cero. Se miden otros 25 cm³ de HCl con la pipeta, se vierten en el erlenmeyer (lavado pero no necesariamente seco) y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se coloca el erlenmeyer bajo a bureta y se abre la llave hasta dejar caer casi todo el volumen medido antes (p. ej. 19,8 cm³). Ahora se deja caer el Ca(OH)² gota a gota mientras se hace rotar al erlenmeyer, 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.

- P.8. Se disuelven 3,0 g de SrCl₂ en 25 cm³ de agua y 4,0 g de Li₂CO₃ en otros 25 cm³ de agua. A continuación, se mezclan las dos disoluciones, llevándose a cabo la formación de un precipitado del que se obtienen 1,55 g.
 - a) Escribe la reacción que tiene lugar, identificando el precipitado, y calcula el rendimiento de la misma
 - b) Describe el procedimiento que emplearía en el laboratorio para separar el precipitado obtenido, dibujando el montaje y el material que precisa emplear.

(A.B.A.U. Jun. 22)

Rta.: *Rto.* = 56 %.

Solución:

Se obtiene un precipitado de carbonato de estroncio. La reacción de precipitación es:

$$SrCl_2(aq)$$
 + $Li_2CO_3(aq)$ \rightarrow $SrCO_3(s)$ + 2 $LiCl(aq)$ cloruro de estroncio carbonato de litio carbonato de estroncio cloruro de litio

Si solo escribimos la reacción iónica que tiene lugar, será:

$$Sr^{2+}(aq) + \frac{2 Cl^{-}(aq)}{2 Cl^{-}(aq)} + \frac{2 Li^{+}(aq)}{2 Cl^{-}(aq)} + CO_{3}^{2-}(aq) + OO_{3}^{2-}(aq) + OO_{$$

Cálculo de la cantidad de precipitado (tomando 2 cifras significativas)

Se calcula la masa de sulfato de bario que debería obtenerse a partir de los datos de las disoluciones de cloruro de bario y sulfato de calcio.

Cantidades iniciales de los reactivos:

$$n_0(SrCl_2) = \frac{3.0 \text{ g SrCl}_2}{159 \text{ g/mol}} = 0.019 \text{ mol } SrCl_2$$

$$n_0(\text{Li}_2\text{CO}_3) = \frac{4.0 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{73.9 \text{ g/mol}} = 0.054 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3$$

Como reaccionan mol a mol, la cantidad de carbonato de litio necesaria para reaccionar con el cloruro de estroncio es:

$$n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.019 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3$$

Cómo hay 0,054 mol, más de los necesarios, el reactivo limitante es el cloruro de estroncio. La masa teórica de precipitado sería:

$$m=0.019 \text{ mol SrCl}_2$$
 $\frac{1 \text{ mol Sr}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol SrCl}_2}$ $\frac{148 \text{ g Sr}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Sr}_2\text{CO}_3} = 2.8 \text{ g Sr}_2\text{CO}_3$

Como la masa de precipitado fue de 1,55 g, el rendimiento de la reacción valdrá:

$$Rto. = \frac{1,55 \text{ g SrCO}_3 \text{ obtidos}}{2,8 \text{ g SrCO}_3 \text{ teóricos}} = 0,56 = 56 \%$$

Procedimiento

Para separar el precipitado, se coloca un papel de filtro circular en un embudo büchner ajustándolo para no dejar orificios libres y se humedece con agua para que quede adherido.

Se ajusta el embudo büchner sobre un matraz kitasato y se conecta la rama late-de vacío ral del kitasato a una trompa de vacío.

Se abre la llave y se vierte el contenido del vaso (precipitado y líquido) en el embudo. Se echa más agua sobre el precipitado que aún queda en el vaso para llevarlo al embudo.

Cuando ya no gotee más agua en el interior del kitasato, se desencaja el embudo y se cierra la llave. Se quita el papel de filtro y se deja a secar un día o dos.



Respuestas y composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algunos cálculos se hicieron con una hoja de cálculo de LibreOffice u OpenOffice 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 <u>recomendaciones</u> del Centro Español de Metrología (CEM)

Actualizado: 22/06/22

