

**QUÍMICA**

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

**OPCIÓN A**

- Con los siguientes datos  $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  y  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ , indique razonadamente:
  - Las reacciones que se producen en los electrodos indicando el ánodo y el cátodo.
  - La reacción global y el potencial estándar de la pila formada con estos electrodos.
- Ordene de menor a mayor y de manera razonada los siguientes elementos: sodio, aluminio, silicio, fósforo y cloro; según:
  - El primer potencial de ionización.
  - El radio atómico.
- A partir de los datos de entalpías de formación calcule la entalpía estándar de combustión del metano.
  - Sabiendo que la combustión de 1,0 g de TNT libera 4600 kJ calcule el volumen de metano, medido a 25 °C y 1 atm (101,3 kPa) de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que 1,0 g de TNT.  
Datos:  $\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4(\text{g})) = -75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- El  $\text{CO}_2$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{S}$  a altas temperaturas según:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de 2,55 L a 337 °C, y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm (1013,1 kPa). Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcule:
  - El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio.
  - El valor de  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura. Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Realice los cálculos necesarios para preparar un litro de una disolución acuosa 1,0 M de ácido clorhídrico a partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  y riqueza del 36 % en masa.
  - Indique el procedimiento y el material empleado para su preparación en el laboratorio.

**OPCIÓN B**

- Indique, de forma razonada, el tipo de enlace que presentan y dos propiedades para cada una de las sustancias siguientes:
  - Limaduras de magnesio.
  - Cloruro de sodio.
- Razone si las siguientes afirmaciones, referidas a una disolución 0,1 M de un ácido débil HA, son correctas.
  - Las concentraciones en el equilibrio de las especies  $\text{A}^{-}$  y  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  son iguales.
  - El pH de la disolución es 1.
- El sulfato de estroncio es una sal muy poco soluble en agua. La cantidad máxima de esta sal que se puede disolver en 250 mL de agua a 25 °C es de 26,0 mg.
  - Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad de la sal a 25 °C.
  - Indique si se formará un precipitado de sulfato de estroncio al mezclar volúmenes iguales de disoluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,02 M y de  $\text{SrCl}_2$  0,01 M, considerando que ambas sales están totalmente disociadas. Suponga los volúmenes aditivos.
- El estaño metálico reacciona con el ácido nítrico concentrado y forma óxido de estaño(IV), dióxido de nitrógeno y agua.
  - Ajuste la reacción que tiene lugar por el método del ion-electrón.
  - Calcule el volumen de una disolución de ácido nítrico del 16,0 % en masa y densidad 1,09  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  que reaccionará con 2,00 g de estaño.
- Disponemos en el laboratorio de 500 mL de hidróxido de sodio 0,25 M a partir de la cual debemos preparar 100 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,025 M.
  - Indique el volumen que debemos tomar de la primera disolución.
  - Describa el procedimiento indicando el material necesario para la preparación de la disolución.

# Soluciones

## OPCIÓN A

1. Con los siguientes datos  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ , indica razonadamente:
- Las reacciones que se producen en los electrodos indicando el ánodo y el cátodo.
  - La reacción global y el potencial estándar de la pila formada con estos electrodos.

(P.A.U. Jun. 12)

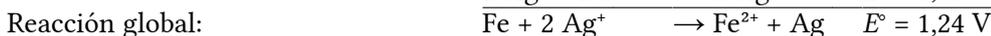
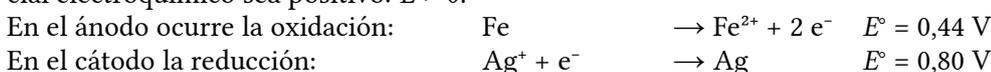
### Solución:

a) 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:  $E > 0$ .

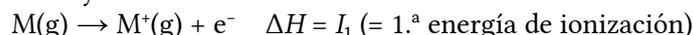


2. Ordena de menor a mayor y de manera razonada los siguientes elementos: sodio, aluminio, silicio, fósforo y cloro; según:
- El primer potencial de ionización.
  - El radio atómico.

(P.A.U. Jun. 12)

### Solución:

a) La primera energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo a un mol de elemento en estado gaseoso y fundamental

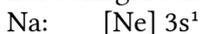


y depende de la carga efectiva sobre el electrón y de la estabilidad de la configuración electrónica.

La carga efectiva se calcula restándole a la carga nuclear el efecto de apantallamiento que producen los electrones más internos. El apantallamiento de las capas completas es completo, el de los electrones s es algo menor y el de los electrones p todavía más pequeño.

La configuración más estable es la de un gas noble. También es estable, pero menos, la configuración de un grupo de orbitales del nivel y subnivel (mismos números cuánticos  $n$  y  $l$ ) totalmente ocupados, que es más estable que una distribución de orbitales equivalentes semiocupados.

Las configuraciones electrónicas de los elementos son:



La carga efectiva sobre el último electrón del sodio es 1. El último electrón del aluminio estará sometido a una carga efectiva algo mayor, ya que los electrones s no consiguen un apantallamiento tan efectivo. En los demás elementos es todavía mayor porque el apantallamiento de los electrones p es menor que el de los electrones s y va aumentando con la carga nuclear.

Por este efecto, el orden es: Na, Al, Si, P, Cl.

Pero como el fósforo tiene una estructura con los orbitales p semioocupados, es más estable que la de sus vecinos, por lo que su energía de ionización es mayor que la de ellos.

Así que finalmente, el orden debería ser: Na, Al, Si, Cl, P.

(Sin embargo, si se consultan los datos, resulta que el Cl tiene una energía de ionización bastante mayor que la del fósforo, por lo que esta predicción es incorrecta. La carga efectiva es un factor más decisivo que la configuración de orbitales semioocupados y la primera ordenación es la correcta).

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

Las predicciones de la variación de radio atómico a lo largo de un período se basan en el efecto de la fuerza de atracción que ejerce la carga nuclear sobre los electrones externos haciendo que se aproximen al núcleo y den un tamaño menor. Como la carga nuclear aumenta con el número atómico, el radio menor será el del cloro. El orden será: Cl, P, Si, Al y Na.

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

b) Sabiendo que la combustión de 1,0 g de TNT libera 4600 kJ calcula el volumen de metano, medido a 25 °C y 1 atm (101,3 kPa) de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que 1,0 g de TNT.

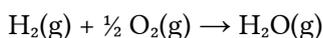
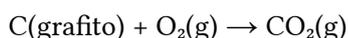
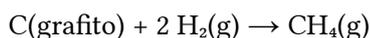
Datos:  $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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

(P.A.U. Jun. 12)

Rta.: a)  $\Delta H_c^\circ = -803 \text{ kJ/mol CH}_4$ ; b)  $V = 140 \text{ dm}^3 \text{ CH}_4$ .

### Datos



Energía desprendida

Gas metano: Temperatura

Presión

Constante de los gases ideales

Masa molar del metano

### Incógnitas

Calor molar de combustión del metano

Volumen de  $\text{CH}_4(\text{g})$  en las condiciones dadas que desprende esa energía

### Otros símbolos

Cantidad de sustancia (número de moles)

### Ecuaciones

Ley de Hess

Ecuación de estado de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -75,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$E = 4600 \text{ kJ}$$

$$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$p = 101,3 \text{ kPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

$$M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4)$$

$$V$$

$$n$$

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

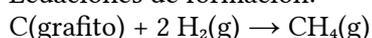
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

### Solución:

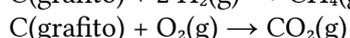
a) Ecuación de combustión del metano:



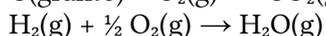
Ecuaciones de formación:



$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -75,0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

Por la ley de Hess,

$$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4) = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2))$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4) = (-394 \text{ [kJ]} + 2 [\text{mol H}_2\text{O}] \cdot (-242 \text{ [kJ/mol H}_2\text{O}])) - (-75,0 \text{ [kJ]} + 2 [\text{mol O}_2] \cdot (0 \text{ [kJ/mol O}_2]))$$

$$\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4) = -803 \text{ kJ/mol CH}_4$$

b) Cantidad de metano que habría que quemar para producir 4 600 kJ

$$n(\text{CH}_4) = 4600 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{803 \text{ kJ}} = 5,73 \text{ mol CH}_4$$

Volumen que ocupará a 25 °C y 101,3 kPa, suponiendo comportamiento ideal

$$V(\text{CH}_4) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{5,73 \text{ mol CH}_4 \cdot 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,140 \text{ m}^3 = 140 \text{ dm}^3 \text{ CH}_4$$

4. El CO<sub>2</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>S a altas temperaturas según: CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>S(g) ⇌ COS(g) + H<sub>2</sub>O(g). Se introducen 4,4 g de CO<sub>2</sub> en un recipiente de 2,55 dm<sup>3</sup> a 337 °C, y una cantidad suficiente de H<sub>2</sub>S para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm (1013,1 kPa). Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcula:

a) El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio.

b) El valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a esa temperatura.

Datos: R = 0,082 atm·L·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

(P.A.U. Jun. 12)

**Rta.:** a) n<sub>e</sub>(CO<sub>2</sub>) = 0,090 mol; n<sub>e</sub>(H<sub>2</sub>S) = 0,399 mol; n<sub>e</sub>(COS) = 0,0100 mol; b) K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> = 2,8·10<sup>-3</sup>.



### Datos

Masa inicial de CO<sub>2</sub>

Gas: Volumen

Temperatura

Presión

Cantidad de agua en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar del dióxido de carbono

### Incógnitas

Cantidades de todas las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

### Cifras significativas: 3

$$m_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g}$$

$$V = 2,55 \text{ dm}^3 = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 337 \text{ °C} = 610 \text{ K}$$

$$p_{t0} = 10 \text{ atm} = 1,0131 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol H}_2\text{O}$$

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

$$M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

$$n_e(\text{CO}_2), n_e(\text{H}_2\text{S}), n_e(\text{COS})$$

$$K_c, K_p$$

$$n = m / M$$

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

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

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

### Solución:

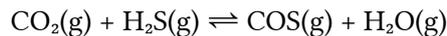
a) La cantidad inicial de CO<sub>2</sub> es:

$$n_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,100 \text{ mol CO}_2$$

Una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad total de gas (supuesto comportamiento ideal) es:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,509 \text{ mol total}$$

De la ecuación química



se deduce que la cantidad total de gas no varía con el progreso de la reacción.

(Una forma de verlo es suponer que inicialmente hay  $n_1$  moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $n_2$  moles de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Llamando  $x$  a la cantidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que reacciona hasta que se alcanza el equilibrio,

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_1$	$n_2$		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		$x$	$x$	mol

se calcula que la cantidad final de gas es:

$$n_{te} = (n_1 - x) + (n_2 - x) + x + x = n_1 + n_2$$

igual que la que había inicialmente).

Por tanto la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que había inicialmente era:

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,509 \text{ [mol total]} - 0,100 \text{ [mol CO}_2\text{]} = 0,409 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Representado en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,100	0,409		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$					0,0100	mol

se deduce que se han formado 0,0100 mol de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$x = 0,0100 \text{ mol}$$

Las cantidades de todos los gases en el equilibrio son:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,100 \text{ [mol iniciales]} - 0,0100 \text{ [mol que reaccionan]} = 0,090 \text{ mol CO}_2 \text{ en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,409 \text{ [mol iniciales]} - 0,0100 \text{ [mol que reaccionan]} = 0,399 \text{ mol H}_2\text{S en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{COS}) = 0,0100 \text{ [mol formados]} = 0,0100 \text{ mol COS en el equilibrio}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{0,010 \text{ mol H}_2\text{O}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol COS}}{2,55 \text{ dm}^3}}{\frac{0,399 \text{ mol H}_2\text{S}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,090 \text{ mol CO}_2}{2,55 \text{ dm}^3}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Como uno de los factores (0,090 mol  $\text{CO}_2$ ) tiene solo dos cifras significativas, la constante solo puede tener dos cifras significativas.

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es

$$K_p = \frac{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{COS})}{p_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot p_e(\text{CO}_2)} = \frac{\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{COS}) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = K_c$$

Por lo que

$$K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

5. a) Realiza los cálculos necesarios para preparar un litro de una disolución acuosa de concentración  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  de ácido clorhídrico a partir de ácido clorhídrico comercial de densidad  $1,18 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  y riqueza del 36 % en masa.
- b) Indica el procedimiento y el material empleado para su preparación en el laboratorio.

(P.A.U. Jun. 12)

Rta.:  $V = 10,0 \text{ cm}^3$

### Solución:

Cálculos: En  $100 \text{ cm}^3 (= 0,100 \text{ dm}^3)$  de disolución de NaOH de concentración  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  hay

$$n(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ mol NaOH} / \text{dm}^3 \text{ D} \cdot 0,100 \text{ dm}^3 \text{ D} = 0,0025 \text{ mol NaOH}$$

que deben estar contenidos en el volumen  $V$  de disolución inicial que hay que medir.

$$V = 0,0025 \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ D}}{0,025 \text{ mol NaOH}} = 0,100 \text{ dm}^3 = 100 \text{ cm}^3 \text{ D (disolución de NaOH inicial)}$$

Si aceptamos las cifras significativas del dato, la concentración de la disolución es aproximada ( $0,25 \text{ mol/dm}^3$  se entiende que es  $0,25 \pm 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ), y se utilizaría material de medida no demasiado preciso.

Procedimiento para concentración aproximada: Se miden  $10 \text{ cm}^3$  de disolución de hidróxido de sodio de concentración  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  en una probeta de  $10 \text{ cm}^3$ , se vierten en otra probeta de  $100 \text{ cm}^3$  y se completa con agua hasta los  $100 \text{ cm}^3$ , procurando que el menisco del líquido en ambos casos esté enrasado con la línea de medición. El contenido se pasa a un frasco con tapa, se tapa, se voltea varias veces y se etiqueta: NaOH  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  y la fecha.

Material: Probetas de  $10 \text{ cm}^3$  (1) y de  $100 \text{ cm}^3$  (1), frasco con tapa y etiquetas.

Si, por otro lado, suponemos que los datos son más precisos de lo que parecen, para preparar una disolución de concentración  $0,025 \text{ mol/dm}^3$ , el material sería de más precisión y el procedimiento sería otro.

Procedimiento para concentración exacta: Con una pipeta de  $10 \text{ cm}^3$ , aspirando con una pera de goma o un aspirador, (¡nunca con la boca!), se miden  $10 \text{ cm}^3$ . Se vacía la pipeta en un matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$  con agua hasta la mitad. 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 del matraz aforado. Se tapa el matraz aforado y se invierte varias veces para homogeneizar. El contenido se pasa a un frasco y se etiqueta:  $0,0250 \text{ mol/dm}^3$  y la fecha.

Material: Pipeta graduada de  $10 \text{ cm}^3$  con pera de goma o aspirador (1), matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$  (1), cuentagotas, frasco con tapa y etiquetas.

## OPCIÓN B

1. Indica de forma razonada el tipo de enlace que presentan y dos propiedades para cada una de las sustancias siguientes:
- a) Limaduras de magnesio.
- b) Cloruro de sodio.

(P.A.U. Jun. 12)

Rta.: a) Metálico porque solo hay magnesio que es un metal. Brillo metálico, alta conductividad del calor y de la corriente eléctrica.

b) Iónico, por la gran diferencia de electronegatividad entre el cloro y el sodio. Dureza, solubilidad en agua y conductividad nula en estado sólido pero relativamente buena disuelto en agua.

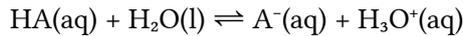
2. Razona si las siguientes afirmaciones, referidas a una disolución de concentración  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  de un ácido débil HA, son correctas.

- a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies  $\text{A}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  son iguales.
- b) El pH de la disolución es 1.

(P.A.U. Jun. 12)

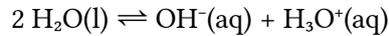
**Solución:**

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



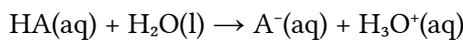
De la estequiometría de la reacción se ve que las cantidades de los iones  $A^-$  y  $H_3O^+$  en el equilibrio son las mismas.

Pero además de este proceso de disociación también ocurre la disociación del agua:



que también produce iones oxonio, aunque en mucha menor cantidad. La constante de ionización del agua vale  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  mientras que la constante de acidez de un ácido como el acético es del orden de  $10^{-5}$ . La concentración de iones oxonio aportados por el agua en medio ácido es despreciable frente a los que produce el ácido débil. La afirmación es aproximadamente correcta, pero no lo es estrictamente.

b) Incorrecta. Una disolución de ácido fuerte de concentración  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  produciría una concentración de iones oxonio también  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , al estar totalmente disociado,



por lo que el pH sería 1

$$pH = -\log[H^+] = -\log[H_3O^+] = -\log 0,1 = 1$$

Pero un ácido débil está parcialmente ionizado, la concentración de iones oxonio sería menor que  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , y el pH mayor que 1.

		HA	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+$	$A^-$	
$[X]_o$	Concentración inicial	0,1		$\approx 0$	0	$\text{mol/dm}^3$
$[X]_d$	Concentración disociada o formada	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$
$[X]_e$	Concentración en el equilibrio	$0,1 - x$		$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$

Si la constante de acidez del ácido débil es  $K_a$ , la concentración  $x$  de iones oxonio en el equilibrio se obtiene

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

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

$$x \approx \sqrt{K_a \cdot 0,1}$$

Un valor de la constante de acidez como la del ácido acético,  $K_a \approx 10^{-5}$  daría una concentración

$$x \approx 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

y un pH  $\approx 3$ .

3. El sulfato de estroncio es una sal muy poco soluble en agua. La cantidad máxima de esta sal que se puede disolver en 250 mL de agua a  $25^\circ\text{C}$  es de 26,0 mg.
- a) Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad de la sal a  $25^\circ\text{C}$ .
  - b) Indica si se formará un precipitado de sulfato de estroncio al mezclar volúmenes iguales de disoluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,02 M y de  $\text{SrCl}_2$  0,01 M, considerando que ambas sales están totalmente disociadas. Supón los volúmenes aditivos.

(P.A.U. Jun. 12)

**Rta.:** a)  $K_s = 3,21 \cdot 10^{-7}$ ; b) Sí.  $0,010 \cdot 0,0050 > K_s$ .

**Datos**

Masa de  $\text{SrSO}_4$

Volumen disolución de  $\text{SrSO}_4$

**Cifras significativas: 3**

$m = 26,0 \text{ mg} = 0,0260 \text{ g}$

$V = 250 \text{ cm}^3 = 0,250 \text{ dm}^3$

**Datos**Concentración de la disolución del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ Concentración del  $\text{SrCl}_2$ **Cifras significativas: 3** $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$  $[\text{SrCl}_2]_0 = 0,0200 \text{ mol/dm}^3$ **Incógnitas**

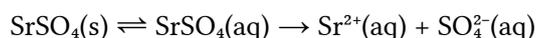
Constante de solubilidad del sulfato de estroncio

 $K_s$ 

Si se formará precipitado

 $Q$ **Ecuaciones**Concentración molar ( $\text{mol/dm}^3$ ) $s = n / V = s' / M$ 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) El equilibrio de solubilidad es

La constante de equilibrio  $K_s$  es:

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}]_e \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_e$$

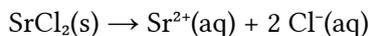
El sulfato de estroncio que se disuelve está totalmente dissociado. La concentración del  $\text{SrSO}_4(aq)$  es

$$s = [\text{SrSO}_4(aq)] = \frac{0,260 \text{ g SrSO}_4}{0,250 \text{ dm}^3 \text{ D}} \cdot \frac{1 \text{ mol SrSO}_4}{184 \text{ g SrSO}_4} = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ D}$$

y la constante de equilibrio de solubilidad vale

$$K_s = s \cdot s = s^2 = 3,21 \cdot 10^{-7}$$

b) Las sales de las disoluciones están totalmente dissociadas.



Las concentraciones iniciales de los iones son:

$$[\text{Sr}^{2+}]_0 = [\text{SrCl}_2]_0 = 0,0200 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{n(\text{Sr}^{2+})}{V_T} = \frac{V \cdot 0,0200 \text{ mol Sr}^{2+}/\text{dm}^3}{2 \cdot V} = 0,0100 \text{ mol Sr}^{2+}/\text{dm}^3$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{V_T} = \frac{V \cdot 0,0100 \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{dm}^3}{2 \cdot V} = 0,00500 \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$$

Se formará precipitado si  $Q = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > K_s$ 

$$Q = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0100 \cdot 0,00500 = 5,00 \cdot 10^{-5} > 3,21 \cdot 10^{-7}$$

y, por tanto, se forma precipitado.

4. El estaño metálico reacciona con el ácido nítrico concentrado y forma óxido de estaño(IV), dióxido de nitrógeno y agua.

a) Ajusta la reacción que tiene lugar por el método del ion-electrón.

b) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico del 16,0 % en masa y densidad 1,09 g/cm<sup>3</sup> que reaccionará con 2,00 g de estaño.

(P.A.U. Jun. 12)

**Rta.:** a)  $4 \text{HNO}_3 + \text{Sn} \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{SnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $V = 24,3 \text{ cm}^3$ .

**Datos**

D(HCl): Riqueza  
Densidad

Masa de estaño  
Masa atómica del estaño

**Incógnitas**

Volumen de disolución de ácido nítrico

**Otros símbolos**

Cantidad de sustancia (número de moles)

**Ecuaciones**

Densidad

**Cifras significativas: 3**

$$r = 16,0 \%$$

$$\rho = 1,09 \text{ g/cm}^3$$

$$m = 2,00 \text{ g}$$

$$M(\text{Sn}) = 119 \text{ g/mol}$$

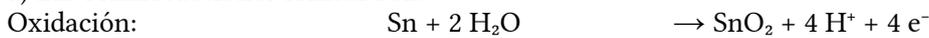
$V$

$n$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

**Solución:**

a) Las semirreacciones iónicas son:



Multiplicando la segunda semirreacción por 4 y sumando se obtiene la reacción iónica ajustada:



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



b) La cantidad de estaño que reacciona es:

$$n(\text{Sn}) = 2,00 \text{ g Sn} \frac{1 \text{ mol Sn}}{119 \text{ g Sn}} = 0,0168 \text{ mol Sn}$$

La cantidad de ácido nítrico que necesitará será:

$$n(\text{HNO}_3) = 0,0168 \text{ mol Sn} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Sn}} = 0,0672 \text{ mol HNO}_3$$

La masa de ácido nítrico puro será:

$$m(\text{HNO}_3) = 0,0672 \text{ mol HNO}_3 \frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 4,25 \text{ g HNO}_3$$

La masa de disolución de ácido nítrico al 16,0 % que contiene esos 4,25 g de HNO<sub>3</sub> es:

$$m(\text{D}) = 4,25 \text{ g HNO}_3 \frac{100 \text{ g D}}{16,0 \text{ g HNO}_3} = 26,5 \text{ g D}$$

El volumen de la disolución será:

$$V(\text{D}) = \frac{m}{\rho} = \frac{26,5 \text{ g D}}{1,09 \text{ g/cm}^3} = 24,3 \text{ cm}^3 \text{ D}$$

5. Disponemos en el laboratorio de 500 cm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio de concentración 0,25 mol/dm<sup>3</sup> a partir de la cual debemos preparar 100 cm<sup>3</sup> de una disolución de hidróxido de sodio de concentración 0,025 mol/dm<sup>3</sup>.  

a) Indica el volumen que debemos tomar de la primera disolución.

b) Describe el procedimiento indicando el material necesario para la preparación de la disolución.

(P.A.U. Jun. 12)

### **Solución:**

Cálculos: En  $100 \text{ cm}^3$  ( $= 0,100 \text{ dm}^3$ ) de disolución de NaOH de concentración  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  hay

$$n(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ mol NaOH} / \text{dm}^3 \cdot 0,100 \text{ dm}^3 = 0,0025 \text{ mol NaOH}$$

que deben estar contenidos en el volumen  $V$  de disolución inicial que hay que medir.

$$V = 0,0025 \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ dm}^3}{0,025 \text{ mol NaOH}} = 0,010 \text{ dm}^3 = 10 \text{ cm}^3 \text{ (disolución de NaOH inicial)}$$

Si aceptamos las cifras significativas del dato, la concentración de la disolución es aproximada ( $0,25 \text{ mol/dm}^3$  se entiende que es  $0,25 \pm 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ), y se utilizaría material de medida no demasiado preciso.

Procedimiento para concentración aproximada: Se miden  $10 \text{ cm}^3$  de disolución de hidróxido de sodio de concentración  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  en una probeta de  $10 \text{ cm}^3$ , se vierten en otra probeta de  $100 \text{ cm}^3$  y se completa con agua hasta los  $100 \text{ cm}^3$ , procurando que el menisco del líquido en ambos casos esté enrasado con la línea de medición. El contenido se pasa a un frasco con tapa, se tapa, se voltea varias veces y se etiqueta: NaOH  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  y la fecha.

Material: Probetas de  $10 \text{ cm}^3$  (1) y de  $100 \text{ cm}^3$  (1), frasco con tapa y etiquetas.

Si, por otro lado, suponemos que los datos son más precisos de lo que parecen, para preparar una disolución de concentración  $0,025 \text{ mol/dm}^3$ , el material sería de más precisión y el procedimiento sería otro.

Procedimiento para concentración exacta: Con una pipeta de  $10 \text{ cm}^3$ , aspirando con una pera de goma o un aspirador, (¡nunca con la boca!), se miden  $10 \text{ cm}^3$ . Se vacía la pipeta en un matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$  con agua hasta la mitad. 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 del matraz aforado. Se tapa el matraz aforado y se invierte varias veces para homogeneizar. El contenido se pasa a un frasco y se etiqueta:  $0,0250 \text{ mol/dm}^3$  y la fecha.

Material: Pipeta graduada de  $10 \text{ cm}^3$  con pera de goma o aspirador (1), matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$  (1), cuentagotas, frasco con tapa y etiquetas.

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