

## QUÍMICA

El examen consta de 8 preguntas, de las que podrá responder un **MÁXIMO DE 5**, 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.

Dados los elementos A y B con números atómicos 19 y 35, respectivamente:

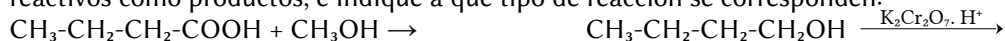
- 1.1. Escriba sus configuraciones electrónicas y razone cuál tiene mayor radio y cuál posee mayor afinidad electrónica.
- 1.2. Justifique qué tipo de enlace se podría formar entre A y B, qué fórmula empírica le correspondería al compuesto resultante e indique alguna propiedad del compuesto formado.

### PREGUNTA 2.

- 2.1. Razone mediante las reacciones correspondientes el pH que tendrán las disoluciones acuosas de las siguientes especies químicas:  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- 2.2. Aplicando la teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) justifique la geometría electrónica y molecular de las siguientes especies: tetrafluoruro de carbono y tricloruro de arsénico.

### PREGUNTA 3.

3.1. Complete las siguientes reacciones nombrando todos los productos orgánicos presentes en ellas, tanto reactivos como productos, e indique a qué tipo de reacción se corresponden:



3.2. Las temperaturas de fusión de los halógenos que se observan experimentalmente son:  $\text{F}_2$   $-218^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$   $-101^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}_2$   $-7^\circ\text{C}$ ,  $\text{I}_2$   $114^\circ\text{C}$ . Justifique razonadamente estos valores.

### PREGUNTA 4.

Considere el siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de 2 L a  $337^\circ\text{C}$  y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm. Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcule:

- 4.1. Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.
- 4.2. Los valores de  $K_c$  y  $K_p$  a dicha temperatura.

### PREGUNTA 5.

A  $25^\circ\text{C}$  se disuelven un máximo de 0,07 g de ioduro de plomo (II) en 100 mL de agua. Calcule:

- 5.1. La concentración de iones plomo (II) e iones ioduro en una disolución acuosa saturada.
- 5.2. El producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del ioduro de plomo (II) a  $25^\circ\text{C}$ .

### PREGUNTA 6.

El catión hierro (II) puede ser oxidado tal como ocurre en esta reacción:  $\text{KMnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

- 6.1. Ajuste la ecuación iónica empleando el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular redox ajustada.
- 6.2. Sabiendo que se emplearon 26,0 mL de una disolución de permanganato de potasio de concentración 0,025 M para valorar 25,0 mL de una disolución que contiene  $\text{Fe}^{2+}$ , calcule la concentración de la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### PREGUNTA 7.

Se emplea una disolución de ácido nítrico de riqueza 2 % en masa y densidad  $1,009 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para neutralizar 50 mL de una disolución 0,25 M de hidróxido de bario.

- 7.1. Escriba la reacción química que tiene lugar y calcule el volumen de la disolución de ácido nítrico gastado.
- 7.2. Describa el procedimiento experimental y nombre el material necesario para realizar la valoración

### PREGUNTA 8.

Se construye en el laboratorio una pila galvánica con electrodos de Au y Cd.

- 8.1. Escriba las reacciones que tienen lugar en los electrodos indicando: el ánodo y el cátodo, la reacción global y la fuerza electromotriz de la pila.
- 8.2. Haga un esquema detallado del montaje de la pila en el laboratorio, indicando material, reactivos y el sentido de flujo de los electrones durante el funcionamiento de la pila

Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ .

## Soluciones

1. Dados los elementos A y B con números atómicos 19 y 35, respectivamente:
- Escribe sus configuraciones electrónicas y razone cuál tiene mayor radio y cuál posee mayor afinidad electrónica.
  - Justifica qué tipo de enlace se podría formar entre A y B, qué fórmula empírica le correspondería al compuesto resultante e indica alguna propiedad del compuesto formado.

(A.B.A.U. extr. 22)

### Solución:

a) Las configuraciones electrónicas de los elementos neutros son:

A ( $Z = 19$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

B ( $Z = 35$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

El radio atómico de un elemento se define cómo 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 regla sencilla, se dice que el radio atómico aumenta en un período de la tabla periódica hacia la izquierda.

Los elementos A ( $Z = 19$ ) y B ( $Z = 35$ ) se encuentran en el período 4º período. El elemento A queda más a la izquierda y tendrá un radio mayor.

La afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un mol de átomos en fase gaseosa y en estado fundamental captan un mol de electrones para dar iones mononegativos gaseosos. Es tanto mayor cuanto más próxima a la estructura electrónica de gas noble sea la estructura electrónica del átomo.

El elemento B está en el grupo 17, al lado de los gases nobles. Es el que posee la mayor afinidad electrónica.

### Solución:

b) Las configuraciones electrónicas de los elementos neutros son:

A ( $Z = 19$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

B ( $Z = 35$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

El elemento A perderá el electrón del cuarto nivel de energía para alcanzar la configuración del gas noble más próximo. Formará el ion  $A^+$ .

El elemento B ganará 1 electrón para completar el cuarto nivel de energía y alcanzar la configuración del gas noble más próximo. Formará el ion  $B^-$ .

El compuesto más probable entre A y B será el compuesto iónico AB.

Las propiedades de los compuestos iónicos son:

Temperaturas de fusión y ebullición elevadas. Están marcadas por el valor de la energía de red, que a su vez dependen de las cargas de los iones y de los radios.

Solubilidad en disolventes polares como el agua.

Conductividad eléctrica fase líquida, disuelta o gaseosa, por la presencia de iones libres, (pero no en el estado sólido, al encontrarse los iones fijos en los nudos de las redes cristalinas)

Elevada dureza (también en función de la energía de red) y fragilidad.

- 2.1. Razona mediante las reacciones correspondientes el pH que tendrán las disoluciones acuosas de las siguientes especies químicas:  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

(A.B.A.U. extr. 22)

### Solución:

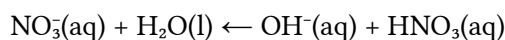
El nitrato de sodio tendrá pH neutro. Tanto el ion nitrato como el ion sodio vienen de especies fuertes (el  $\text{Na}^+$  de la base fuerte hidróxido de sodio y el  $\text{NO}_3^-$  del ácido fuerte  $\text{HNO}_3$ ), y no reaccionan con el agua.

El nitrato de amonio tendrá carácter ácido.

Al disolverse el nitrato de amonio, (compuesto iónico), sus iones se solvatarán y se separarán.

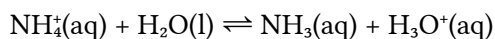


El ion nitrato proviene de un ácido fuerte (el ácido nítrico), y el posible equilibrio está totalmente desplazado hacia la izquierda.



No se hidroliza.

Pero el ion amonio proviene de una base débil (el amoníaco), y se hidroliza.



Este equilibrio produce exceso de iones oxonio, lo que confiere a la disolución un carácter ácido.

2.2. Aplicando la teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) justifica la geometría electrónica y molecular de las siguientes especies: tetrafluoruro de carbono y tricloruro de arsénico.

(A.B.A.U. extr. 22)

### Solución:

Molécula de tetrafluoruro de carbono:  $\text{CF}_4$ .

La teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) supone que los electrones de valencia, junto con los de los átomos que forman enlace con él, rodean a un átomo formando parejas, en las que la repulsión entre los electrones de cada pareja es pequeña, debido a que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta a repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los  $\pi$ ) y entre los pares enlazantes y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más lejos posible.

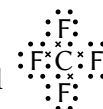
Esta teoría es la que da una justificación más sencilla de los ángulos de enlace. La repulsión de dos pares da una disposición lineal con ángulos de  $180^\circ$ , tres pares dan una distribución triangular con ángulos de  $120^\circ$  y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de  $109,5^\circ$ .

El átomo central es el de carbono, que tiene 4 electrones en su capa de valencia.

La configuración electrónica del átomo de carbono ( $Z = 6$ ) en el estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , que solo tiene dos electrones desapareados y solo podría formar dos enlaces. Para poder formar cuatro enlaces, tiene que separar («desaparear») los dos electrones  $2s^2$ , elevando uno de ellos al orbital  $2p$  vacío, siendo su configuración excitada:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ .

El coste de energía de excitación se compensa con la energía de los enlaces que se van a formar.

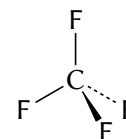
Los cuatro electrones forman enlaces covalentes  $\sigma$  con los cuatro átomos de flúor, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:



Según la TRPECV, la geometría electrónica de 4 pares de electrones es tetraédrica.

El átomo de carbono está en el centro del tetraedro y los cuatro átomos de flúor en los vértices.

El ángulo  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  es de  $109,5^\circ$ .



Molécula de tricloruro de arsénico:  $\text{AsCl}_3$ .

El átomo central es el de arsénico, que tiene 5 electrones en su capa de valencia. Su configuración electrónica en el estado fundamental es:  $[\text{Ar}] 4s^2 4p_x^1 4p_y^1 4p_z^1$ . Tres de estos electrones forman enlaces covalentes con los tres átomos de cloro, mientras que los otros dos permanecen como un par solitario no enlazante, como se ve en el diagrama electrón-punto de Lewis:

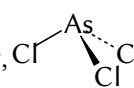


La forma de la molécula se determina de la posición de los átomos (sin tener en cuenta los pares no enlazantes). El átomo de arsénico está en el centro del tetraedro y los tres átomos de cloro se disponen en tres vértices, pero en el cuarto vértice está un par no enlazante que no «se ve».

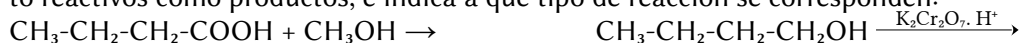
La forma de la molécula del  $\text{AsCl}_3$  es piramidal achatada.

Como el par no enlazante está más cerca del átomo de arsénico que los otros pares enlazantes  $\sigma$ , la repulsión entre el par no enlazante y los pares de enlace  $\sigma$  es mayor que entre los pares  $\sigma$  entre sí, y hará que los átomos de cloro se acerquen un poco. El ángulo de enlace  $\text{Cl}-\text{As}-\text{Cl}$  sería algo menor que  $109,5^\circ$ , que es el ángulo entre los vértices de un tetraedro regular.

(Según la [Wikipedia](#) el ángulo en la molécula del  $\text{AsCl}_3$  es de  $98,5^\circ$ ).

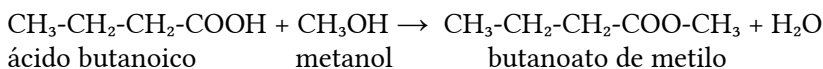


3.1. Completa las siguientes reacciones nombrando todos los productos orgánicos presentes en ellas, tanto reactivos como productos, e indica a qué tipo de reacción se corresponden:



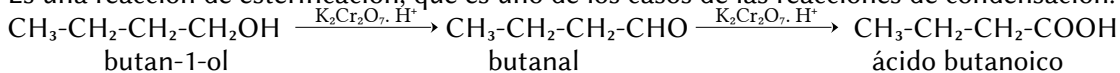
(A.B.A.U. extr. 22)

**Solución:**



ácido butanoico            metanol            butanoato de metilo

Es una reacción de esterificación, que es uno de los casos de las reacciones de condensación.



butan-1-ol

butanal

ácido butanoico

Es una reacción de oxidación. Los alcoholes primarios se oxidan primero a aldehídos y después a ácidos carboxílicos.

3.2. Las temperaturas de fusión de los halógenos que se observan experimentalmente son:  $\text{F}_2$   $-218^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$   $-101^\circ\text{C}$ ,  $\text{Br}_2$   $-7^\circ\text{C}$ ,  $\text{I}_2$   $114^\circ\text{C}$ . Justifica razonadamente estos valores.

(A.B.A.U. extr. 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 uno enlace debe haber una diferencia de electronegatividad entre los átomos que une. Además, las moléculas deben tener una asimetría que permita que los vectores momento dipolar de los enlaces no se anulen.
- Las de mayor intensidad son los llamados puentes 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.

Ninguno de los elementos presenta fuerzas dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno. Las únicas fuerzas son las de Van der Waals, que se pueden atribuir a la aparición de dipolos instantáneos. El número de dipolos instantáneos aumenta con el número de electrones y, por tanto, con la masa molar. Por eso la temperatura de fusión aumenta con la masa molecular del elemento. Cuanto mayor sea su masa molecular, mayores serán las fuerzas de van der Waals entre las moléculas, y se necesitará más energía y más temperatura para fundir el elemento.

4. Considere el siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de  $2 \text{ dm}^3$  a  $337^\circ\text{C}$  y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm. Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcula:

a) Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.

b) Los valores de  $K_c$  y  $K_p$  a dicha temperatura.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ .

(A.B.A.U. extr. 22)

**Rta.:** a)  $[\text{CO}_2] = 0,0450$ ;  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,145$ ;  $[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_c = K_p = 0,00384$ .

**Datos**

Masa inicial de  $\text{CO}_2$

Gas: volumen

temperatura

presión

Cantidad de agua en el equilibrio

Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

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

$V = 2,00 \text{ dm}^3 = 2,00\cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

$T = 337^\circ\text{C} = 610 \text{ K}$

$p_{\text{to}} = 10,0 \text{ atm} = 1,013\cdot 10^6 \text{ Pa}$

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

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

**Datos**

Masa molar del dióxido de carbono

**Incógnitas**

Concentraciones de cada una de 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:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 3** $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$  $[\text{CO}_2]_e, [\text{H}_2\text{S}]_e, [\text{COS}]_e, [\text{H}_2\text{O}]_e$  $K_c, K_p$  $n = m / M$ 

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

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

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

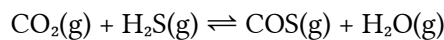
**Solución:**a) La cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  es:

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

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

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,399 \text{ mol total}$$

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

Una forma de comprobarlo es suposición que inicialmente hay  $n_1$  mols 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, se calcula la cantidad final de gas:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
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

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

Se ve que es igual que la que había inicialmente.

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

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,399 \text{ [mol total]} - 0,100 \text{ [mol CO}_2] = 0,299 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Se escribe 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	0,299		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 ve que se formaron 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:

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

$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,299 \text{ [mol iniciales]} - 0,0100 \text{ [mol que reaccionan]} = 0,289 \text{ mol H}_2\text{S}$  en el equilibrio

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

Dividiendo cada una de ellas por el volumen ( $2 \text{ dm}^3$ ) del recipiente, se obtiene la concentración de cada especie en el equilibrio.

$$[\text{CO}_2]_e = \frac{0,090 \text{ mol CO}_2}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,045 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_e = \frac{0,289 \text{ mol H}_2\text{S}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,145 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{COS}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = \frac{0,0100 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{0,00500 \text{ mol H}_2\text{O/dm}^3 \cdot 0,00500 \text{ mol COS/dm}^3}{0,145 \text{ mol H}_2\text{S/dm}^3 \cdot 0,045 \text{ mol CO}_2/\text{dm}^3} = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

Como uno de los factores ( $0,090 \text{ mol CO}_2$ ) 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

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

5. A  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  se disuelven un máximo de  $0,07 \text{ g}$  de yoduro de plomo (II) en  $100 \text{ cm}^3$  de agua. Calcula:

- La concentración de iones plomo (II) e iones yoduro en una disolución acuosa saturada.
- El producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del yoduro de plomo (II) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(A.B.A.U. extr. 22)

**Rta.:** a)  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,00152 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{I}^-] = 0,00304 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_s = 1,40 \cdot 10^{-8}$ .



### Datos

Solubilidad del yoduro de plomo(II)

**Cifras significativas: 3**

$$s' = 0,0700 \text{ g/dm}^3$$

Masa molar del yoduro de plomo(II)

$$M(\text{PbI}_2) = 461 \text{ g/mol}$$

### Incógnitas

Concentración de iones plomo(II) y yoduro en una disolución saturada

$$[\text{Pb}^{2+}], [\text{I}^-]$$

Producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$

$$K_s$$

### Otros símbolos

Concentración ( $\text{mol/dm}^3$ ) en de  $\text{PbI}_2$  en agua

$s$

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

$$n = m / M$$

Concentración molar ( $\text{mol/dm}^3$ )

$$s = n / V = s' / M$$

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

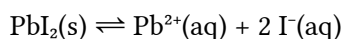
$$K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$$

**Solución:**

a) Se calcula la solubilidad del yoduro de plomo(II):

$$[\text{PbI}_2] = s = \frac{0,070 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \frac{1 \text{ mol PbI}_2}{461 \text{ g}} = 0,00152 \text{ mol/dm}^3$$

El equilibrio de solubilidad es:



Se llama  $s$  a la solubilidad, que es la concentración de sólido que se disuelve y, de acuerdo con la estequiometría, se deduce la concentración de los iones formados.

		$\text{PbI}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}$	$2 \text{I}^{-}$	
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$			$s$	$2s$	$\text{mol/dm}^3$

Las concentraciones de los iones son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 0,00152 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{I}^{-}] = 2s = 0,00304 \text{ mol/dm}^3$$

Se calcula la constante de equilibrio  $K_s$ :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_e \cdot [\text{I}^{-}]_e^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (0,00152)^3 = 1,40 \cdot 10^{-8}$$

6. El catión hierro (II) puede ser oxidado tal como ocurre en esta reacción:



a) Ajusta la ecuación iónica empleando el método del ion-electrón y escribe la ecuación molecular redox ajustada.

b) Sabiendo que se emplearon  $26,0 \text{ cm}^3$  de una disolución de permanganato de potasio de concentración  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  para valorar  $25,0 \text{ cm}^3$  de una disolución que contiene  $\text{Fe}^{2+}$ , calcula la concentración de la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$ .

(A.B.A.U. extr. 22)

**Rta.:** a)  $(\text{MnO}_4)^{-} + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^{+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{KMnO}_4 + 5 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 5 \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,130 \text{ mol/dm}^3$ .

#### Datos

Concentración de  $\text{KMnO}_4$

Volumen de disolución de  $\text{FeCl}_2$

Volumen de disolución de  $\text{KMnO}_4$  necesario para el  $\text{FeCl}_2$

#### Cifras significativas: 3

$[\text{KMnO}_4] = 0,0250 \text{ mol/dm}^3$

$V_1 = 15,0 \text{ cm}^3 = 0,0250 \text{ dm}^3$

$V_2 = 26,0 \text{ cm}^3 = 0,0260 \text{ dm}^3$

#### Incógnitas

Concentración de  $\text{Fe}^{2+}$

$[\text{Fe}^{2+}]$

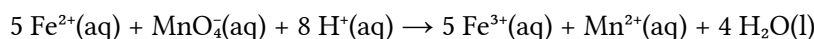
#### Solución:

a) Se escriben las semirreacciones iónicas:

Oxidación:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$

Reducción:  $\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

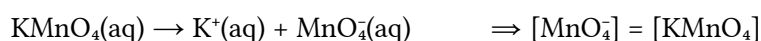
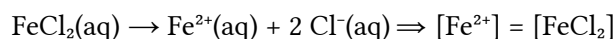
Se obtiene la ecuación iónica ajustada multiplicando la primera semirreacción por 5 y sumando:



Para obtener la ecuación global, se suma a cada lado  $\text{K}^{+}$  y  $8 \text{Cl}^{-}$ , y se combinan los iones para formar los compuestos:



b) Se calcula la concentración de la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$ , mirando la ecuación ajustada de la reacción, y teniendo en cuenta que las concentraciones de los iones son las mismas que las de las sales.



$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0260 \text{ dm}^3 \text{ D MnO}_4^- \frac{0,0250 \text{ mol MnO}_4^-}{1,00 \text{ dm}^3 \text{ D MnO}_4^-} \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \frac{1}{0,0250 \text{ dm}^3 \text{ D Fe}^{2+}} = 0,130 \text{ mol/dm}^3$$

7. Se emplea una disolución de ácido nítrico de riqueza 2 % en masa y densidad 1,009 g·cm<sup>-3</sup> para neutralizar 50 cm<sup>3</sup> de una disolución de concentración 0,25 mol/dm<sup>3</sup> de hidróxido de bario.

a) Escribe la reacción química que tiene lugar y calcule el volumen de la disolución de ácido nítrico gastado.

b) Describe el procedimiento experimental y nombre el material necesario para realizar la valoración (A.B.A.U. extr. 22)

**Rta.:** a)  $V = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$ .

### Solución:

a) Se calcula primero la concentración de la disolución de ácido nítrico.

Tomando como base de cálculo un volumen de 1 dm<sup>3</sup> de disolución de ácido nítrico del 2 % de riqueza en masa y densidad 1,009 g/cm<sup>3</sup>, se calcula primero la masa de la disolución:

$$m = 1000 \text{ m}^3 \cdot 1,009 \text{ g/cm}^3 = 1009 \text{ g D}$$

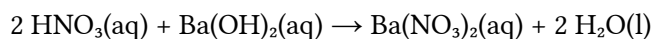
La masa de ácido nítrico contenido en ella es, suponiendo 2 cifras significativas:

$$m' = 2,0 \% \cdot 1009 \text{ g} = 20 \text{ g HNO}_3$$

La concentración de la disolución es:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{20 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ dm}^3 \text{ D}} \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,32 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{dm}^3 \text{ D}}$$

La reacción de neutralización es:



El volumen de disolución de ácido nítrico de concentración 0,32 mol/dm<sup>3</sup> gastado en la neutralización de 50 cm<sup>3</sup> de la disolución de hidróxido de bario de concentración 0,25 mol/dm<sup>3</sup> es:

$$V = 50,0 \text{ cm}^3 \text{ D Ba}(\text{OH})_2 \frac{0,25 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{1000 \text{ cm}^3 \text{ D Ba}(\text{OH})_2} \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2} \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3}{0,32 \text{ mol HNO}_3} = 78 \text{ cm}^3 \text{ D HNO}_3$$

b) Procedimiento de valoración: Con una pipeta se miden 50 cm<sup>3</sup> de la disolución de Ba(OH)<sub>2</sub> y se vierten en un matraz erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>. Se añaden dos gotas de fenolftaleína y el color de la disolución girará a rosa fucsia. Se llena una bureta de 100 cm<sup>3</sup> con disolución de HNO<sub>3</sub> de concentración 0,32 mol/dm<sup>3</sup> 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 hasta un 75 cm<sup>3</sup> sobre lo erlenmeyer y se agita. Se abre la llave de la bureta para dejar caer la disolución de HNO<sub>3</sub> en pequeños chorros mientras se imprime un movimiento circular al erlenmeyer hasta que el contenido del erlenmeyer pierda el color rosado. Se anota el volumen de HNO<sub>3</sub> gastado (p. ej. 78,2 cm<sup>3</sup>) y se tira el contenido del erlenmeyer y se lava el matraz. Se vuelve a llenar la bureta con HNO<sub>3</sub> hasta el cero. Se miden otros 50 cm<sup>3</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> 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. 77,5 cm<sup>3</sup>). Ahora se deja caer el HNO<sub>3</sub> gota a gota mientras se hace rotar el erlenmeyer, hasta que la fenolftaleína cambie de color. Se anota este valor. Se repite otras dos veces y se toma como volumen correcto el valor medio de las medidas que más se aproximan.

Material: Bureta (1) de 100 cm<sup>3</sup> (graduada en 0,1 cm<sup>3</sup>), pipeta (1) de 50 cm<sup>3</sup> con aspirador, matraz erlenmeyer (1) de 250 cm<sup>3</sup>, disolución de fenolftaleína.



8. Se construye en el laboratorio una pila galvánica con electrodos de Au y Cd.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en los electrodos indicando: el ánodo y el cátodo, la reacción global y la fuerza electromotriz de la pila.
  - Haz un esquema detallado del montaje de la pila en el laboratorio, indicando material, reactivos y el sentido de flujo de los electrones durante el funcionamiento de la pila

(A.B.A.U. extr. 22)

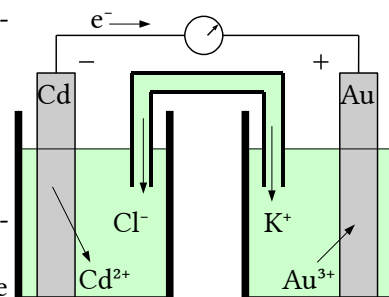
Rta.: a)  $E^\circ = 1,90 \text{ V}$ .

**Solución:**

a) Material: Dos vasos de precipitados de  $100 \text{ cm}^3$ , un tubo de vidrio en forma de U, un voltímetro de corriente continua, cables y pinzas metálicas.

Reactivos: láminas de oro y cadmio pulidas, disoluciones de nitrato de oro(III), de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ , y nitrato de cadmio, de concentración  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Disolución de cloruro de potasio para el puente salino.

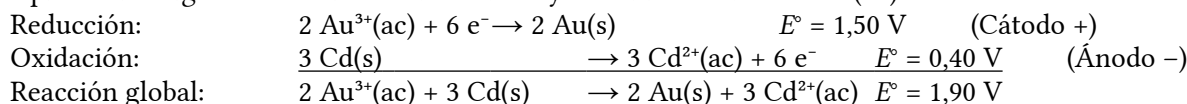
El montaje de la pila en el laboratorio consistiría en dos recipientes, por ejemplo dos vasos de precipitados, conectados por un puente salino. Un recipiente contendría una disolución de nitrato de oro(III) y un electrodo de oro metálico, mientras que el otro contendría una disolución de nitrato de cadmio y un electrodo de cadmio metálico.



Los dos electrodos estarían conectados, mediante cables, a un voltímetro para medir la f.e.m. de la pila.

El sentido de circulación de los electrones será desde el polo negativo (ánodo Cd) hacia el polo positivo (cátodo Au) mientras que los iones fluirán por el puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

b) En una pila galvánica formada por un electrodo de oro y otro de cadmio en condiciones estándar, la reacción que tendrá lugar es la oxidación del cadmio y la reducción del ión oro(III).



El criterio para indicar si una reacción es espontánea es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa. La reacción es espontánea porque la relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial de reacción es:

$$\Delta G = -z F E = -6 \cdot F \cdot (1,90) < 0$$

Cuestiones y problemas de las [Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad](#) (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

[Respuestas](#) y composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Algunos cálculos se hicieron con una [hoja de cálculo](#) de [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](#), y del [traductor de la CIXUG](#).

Se procuró seguir las [recomendaciones](#) del Centro Español de Metrología (CEM).

Se consultó al Copilot de Microsoft Edge y se tuvieron en cuenta algunas de sus respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 17/07/24