

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2012 / ENUNCIADOS
FASE GENERAL
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dibuja el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red del NaF (s) a partir de los siguientes datos: entalpía estándar de formación del NaF (s) igual a $-573,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de sublimación del Na (s) igual a $107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de disociación de F_2 (g) igual a $159,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; energía de ionización del Na (s) igual a $495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; afinidad electrónica del F (g) igual a $-328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: $\Delta H_{\text{red}} = -928,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- El cloro gaseoso puede obtenerse por electrolisis del NaCl fundido.

- Dibuja un diagrama que represente el dispositivo que se emplea para la electrolisis del NaCl fundido. Represente el flujo de electrones por el circuito externo e indica el signo del ánodo, el del cátodo, las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global.
- Si la electrolisis se realiza en celdas que operan a $4,0 \cdot 10^4$ amperios, calcula las masas de sodio metal y cloro gaseoso que se obtendrán en un día de trabajo de una celda de este tipo.

DATOS: $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$; $1\text{F} = 96.485 \text{ C}$.

Resultado: b) $716.269,43 \text{ g Na}$; b) $1.271.378,24 \text{ g Cl}_2$.

CUESTIÓN 3.- Describe el procedimiento experimental que hay que seguir en el laboratorio para realizar la determinación del contenido de ácido acético en un vinagre.

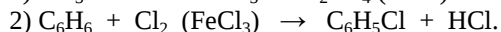
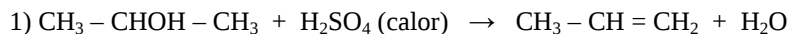
CUESTIÓN 4.- a) Indica si es correcta la afirmación “el radio del catión Na^+ es menor que el radio del catión K^+ ”. Justifica la respuesta.

b) Escribe la estructura de Lewis del catión H_3O^+ . Deduce y dibuja su forma geométrica e indica los ángulos de enlace aproximados del ión.

DATOS: Na ($Z = 11$); K ($Z = 19$); O ($Z = 8$); H ($Z = 1$).

CUESTIÓN 5.- a) La solubilidad del cloruro de plata en agua es $1,92 \cdot 10^{-4}$ gramos de compuesto por mL de disolución. Calcula la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata.

b) Indica y describe el tipo de reacción química que representa cada una de las siguientes ecuaciones:



DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,8 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se mezclan 100 mL de una disolución acuosa de BaCl_2 0,10 M con 40,0 mL de una disolución acuosa de Na_2SO_4 0,025 M.

- Determina si se formará precipitado de BaSO_4 .
- Calcula las concentraciones de $\text{Ba}^{2+} (\text{ac})$ y $\text{SO}_4^{2-} (\text{ac})$ en la disolución, después de producirse la precipitación.

DATOS: $K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$.

Resultado: a) Hay precipitación; b) $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,049 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Se prepara una disolución acuosa al mezclar 30,0 mL de disolución acuosa de HCl, del 1,5 % en masa de HCl y densidad $1,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, con 50 mL de una disolución acuosa de HNO_3 con pH 1,5 y con 100 mL de agua. Calcula el pH de la disolución resultante sabiendo que los volúmenes son aditivos.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$.

Resultado: pH = 1,077.

CUESTIÓN 3.- En una pila Daniell, indica el metal y la composición de la disolución acuosa que forman cada uno de los electrodos de la pila.

CUESTIÓN 4.- a) A continuación se enumeran cuatro combinaciones de números cuánticos escritos siguiendo el orden (n , l , m_l y m_s). Indica las combinaciones que están permitidas y las que no lo están, justificando la respuesta: 1^a ($1, 1, 1, \frac{1}{2}$); 2^a ($2, 1, 0, \frac{1}{2}$); 3^a ($3, 2, 1, 0$); 4^a ($2, 1, -2, \frac{1}{2}$).

b) A partir de los siguientes datos:

Propiedad física	NH ₃	PH ₃
Punto de ebullición normal (°K)	240	185
Punto de fusión normal (°K)	195	139

y de los valores de electronegatividad, N = 3, P = 2,1 y H = 2,1.

- Indica, de forma razonada, la sustancia que presenta fuerzas intermoleculares más intensa.
- Indica, de forma razonada, el tipo de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las sustancias.

CUESTIÓN 5.- a) Las entalpías estándar de combustión del C (grafito) y del CO (g) son: $-393,51$ y $-283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. En ambos casos se obtiene CO₂ (g). Calcula la entalpía estándar de formación del CO (g).

b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

1° .- 2-cloro-3-metilpentano; 2° .- 2-pentanona; 3° .- 2-penteno; 4° .- Acetato de etilo.

FASE ESPECÍFICA OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La combustión de amoníaco, NH₃, genera NO (g) y H₂O (g), liberándose $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de amoníaco en condiciones estándar.

- Escribe la ecuación química ajustada para la combustión del amoníaco y calcula la entalpía estándar de formación del amoníaco gaseoso.
- Calcula la energía liberada en la obtención de 50 g de NO (g).

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{NO (g)}] = 90,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (g)}] = -241,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r (\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: b) – 376,67 kJ.

PROBLEMA 2.- El permanganato de potasio, KMnO₄, reacciona con el cloro, Cl₂, en presencia de ácido sulfúrico, H₂SO₄, obteniéndose como productos de la reacción clorato de potasio, KClO₃, y dióxido de manganeso, MnO₂.

- Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar.
- Calcula el volumen de disolución acuosa 2,0 M de permanganato de potasio necesario para obtener, por reacción con cloro, 10 g de clorato de potasio, si el rendimiento de la reacción es del 65 % en ácido clórico.

DATOS: $A_r (\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r (\text{K}) = 39$.

Resultado: b) V = 0,105 L.

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución acuosa de cloruro de sodio, NaCl, a la que se añaden gotas de disolución acuosa de nitrato de plata, AgNO₃, hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escribe la fórmula química del compuesto que precipita. Se añade a continuación gota a gota disolución acuosa de amoníaco. Indica y explica el cambio que se observa.

CUESTIÓN 4.- a) Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 12$) e Y ($Z = 17$), e indica el grupo y período de la tabla periódica a los que pertenecen los elementos. A partir de esas configuraciones, indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más elevado de la primera energía de ionización.

b) Deduce el carácter polar, o no polar, de la molécula de amoníaco.

DATOS: N ($Z = 7$); H ($Z = 1$).

CUESTIÓN 5.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NaClO.

b) Completa la siguiente ecuación química: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{calor}) \rightarrow$

Indica el tipo de reacción química que tiene lugar, nombra el reactivo, nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico de la reacción.

DATOS: $K_a(\text{HClO}) = 2,9 \times 10^{-8}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 moles de CO (g) y 1 mol de COCl_2 (g). A continuación se establece el equilibrio a 668 K:

$\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 \text{ (g)}$. Si en el equilibrio la presión parcial del Cl_2 (g) es 10 atm, calcula:

- Las presiones parciales de CO (g) y COCl_2 (g) en el equilibrio.
- Los valores de K_p y K_c para la reacción a 668 K.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $P_p(\text{CO}) = 13,15 \text{ atm}$; $P_p(\text{COCl}_2) = 21,28 \text{ atm}$; b) $K_p = 0,162 \text{ atm}^{-1}$; $K_c = 8,86 \text{ M}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Se mezclan 180,0 mL de disolución de HCl (ac) 1,5 M con 200 mL de disolución de NH_3 (ac) 1,2 M. Calcula el pH de la disolución resultante. Los volúmenes son aditivos.

Resultado: $\text{pH} = 1,1$.

CUESTIÓN 3.- En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de KMnO_4 (s) y se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indica y justifica la observación realizada. A continuación se añaden 5 mL de agua, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indica y justifica la coloración que presenta cada una de las fases.

CUESTIÓN 4.- a) Deduce el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos:

$$1) n = 2; m_l = 0; \quad 2) l = 2; m_s = -\frac{1}{2}.$$

b) Para una determinada reacción química $\Delta H^\circ = 23,5 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 68,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. De forma razonada indica:

- La reacción da lugar a un aumento o a una disminución del desorden del sistema.
- La reacción será espontánea a 25°C y condiciones estándar.

CUESTIÓN 5.- a) Indica, de forma razonada, si la reacción: $\text{Cu}^{2+} \text{ (ac)} + 2 \text{Fe}^{2+} \text{ (ac)} \rightarrow \text{Cu (ac)} + 2 \text{Fe}^{3+} \text{ (ac)}$ transcurrirá de manera espontánea en el sentido en el que está escrita. Se supone que los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar.

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

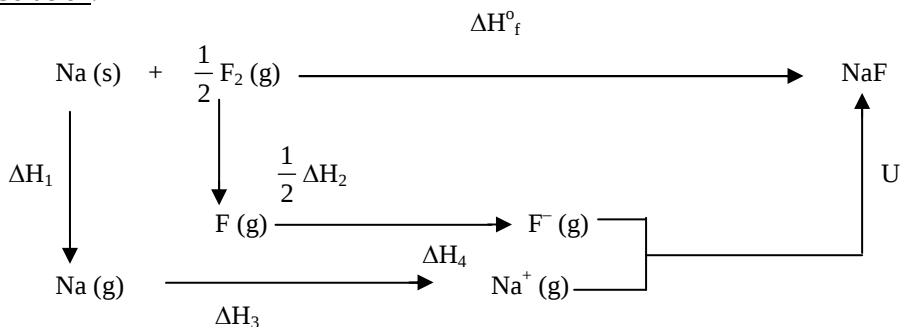
- 1,1,2,2-tetracloroetano;
- 3,4-dimetil-2-penteno;
- ácido propanoico;
- butanona.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$. (1,0 punto)

FASE GENERAL
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dibuja el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red del NaF (s) a partir de los siguientes datos: entalpía estándar de formación del NaF (s) igual a $-573,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de sublimación del Na (s) igual a $107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; entalpía de disociación de F_2 (g) igual a $159,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; energía de ionización del Na (s) igual a $495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; afinidad electrónica del F (g) igual a $-328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ + \Delta H_{\text{ioniza}}^\circ + \Delta H_{\text{afini}}^\circ + \Delta H_{\text{red}} \Rightarrow \Delta H_{\text{red}} = \Delta H_f^\circ - (\Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ + \Delta H_{\text{ioniza}}^\circ + \Delta H_{\text{afini}}^\circ) = -573,6 - 107,3 - 79,5 - 495,8 + 328 = -928,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

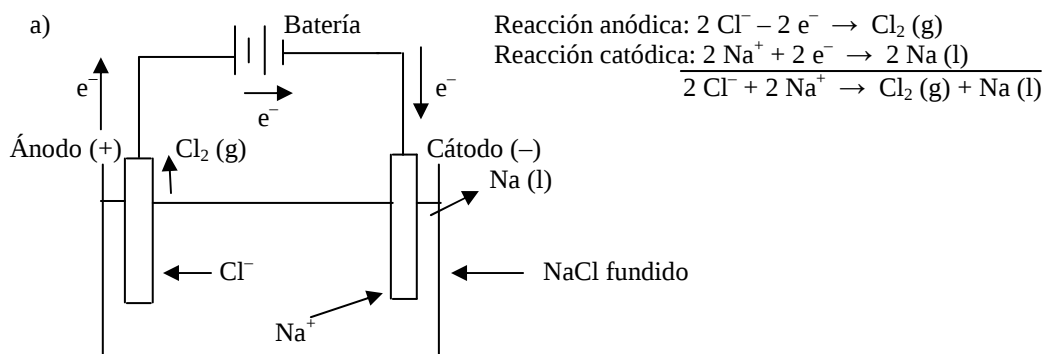
Resultado: $\Delta H_{\text{red}} = -928,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTION 2.- El cloro gaseoso puede obtenerse por electrolisis del NaCl fundido.

- Dibuja un diagrama que represente el dispositivo que se emplea para la electrolisis del NaCl fundido. Represente el flujo de electrones por el circuito externo e indica el signo del ánodo, el del cátodo, las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global.
- Si la electrolisis se realizan en celdas que operan a $4,0 \cdot 10^4$ amperios, calcula las masas de sodio metal y cloro gaseoso que se obtendrán en un día de trabajo de una celda de este tipo.

DATOS: $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$; $1F = 96.485 \text{ C}$.

Solución:



b) De las leyes de Faraday se deduce la expresión que determina la masa de cloro desprendida en el ánodo y la de sodio que se deposita en el cátodo.

Si la intensidad de corriente es la que circula por la cuba electrolítica en un día, las masas que se obtienen son:

$$\text{Cátodo: } m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{40 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot 86.400 \cancel{\text{s}}}{2 \cdot 96500 \cancel{\text{C}} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}}} = 716.269,43 \text{ g de sodio}$$

$$\text{Ánodo: } m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot 86.400 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}}} = 1.271.378,24 \text{ g de cloro.}$$

Resultado: b) 716.269,43 g Na; 1.271.378,24 g Cl₂.

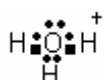
CUESTIÓN 4.- a) Indica si es correcta la afirmación “el radio del catión Na⁺ es menor que el radio del catión K⁺”. Justifica la respuesta.

B Escribe la estructura de Lewis del catión H₃O⁺. Deduce y dibuja su forma geométrica e indica los ángulos de enlace aproximados del ión.

DATOS: Na (Z = 11); K (Z = 19); O (Z = 8); H (Z = 1).

Solución:

a) Tanto el radio atómico de los átomos, como el iónico de sus iones, es una propiedad periódica que crece a medida que se desciende en un grupo. El sodio y el potasio son dos elementos alcalinos situados en el grupo 1 de la tabla periódica, y para transformarlos en ión hay que arrancarle el último electrón de su capa de valencia. Ahora bien, al ser la capa de valencia del átomo Na, 3s¹, y la del K, 4s¹, es obvio que al arrancar a cada átomo su último electrón, el radio del ión Na⁺ es más pequeño que el del K⁺, por encontrarse los electrones de su nueva capa de valencia más próximos al núcleo y ser, por ello, más fuertemente atraídos.

b) El átomo de oxígeno contiene en su capa de valencia 6 electrones, mientras que el átomo de hidrógeno sólo contiene un electrón en su capa de valencia. El átomo de oxígeno experimenta hibridación entre sus orbitales atómicos 2s y 2p y forma cuatro orbitales híbridos sp³. Este átomo se une a dos átomos de hidrógeno, compartiendo con cada uno de ellos un par de electrones, enlace covalente, y se une a otro átomo de hidrógeno aportando el par de electrones, es decir, se une mediante un enlace covalente dativo al tercer átomo de hidrógeno. Luego, la estructura de Lewis del ión  oxonio es:

La teoría de Repulsión de los Pares de Electrones de la Capa de Valencia dice que, los pares de electrones compartidos y libres se orientan en el espacio, separándose lo más posible, para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. Por ello, la geometría del ión oxonio es piramidal trigonal, con ángulos de enlace algo inferior a 109°.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Se prepara una disolución acuosa al mezclar 30,0 mL de disolución acuosa de HCl, del 1,5 % en masa de HCl y densidad 1,1 g · mL, con 50 mL de una disolución acuosa de HNO₃ con pH 1,5 y con 100 mL de agua. Calcula el pH de la disolución resultante sabiendo que los volúmenes son aditivos.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (Cl) = 35,45 u.

Solución:

La molaridad de la disolución de ácido clorhídrico es:

$$1,1 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1,5 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,45 \text{ M.}$$

Los moles de HCl, muy fuerte y completamente ionizado en disolución, que se mezclan para preparar la nueva disolución son: n (HCl) = M · V = 0,45 moles · L⁻¹ · 0,03 L = 0,0135 moles.

El ácido nítrico, HNO₃, muy fuerte, se encuentra en disolución totalmente disociado, y si su pH es 1,5, la concentración de protones es la misma del ácido inicial: [H⁺] = [HNO₃] = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 10^{0,5} · 10⁻² = 3,16 · 10⁻² M, siendo los moles de esta disolución que se emplea en la mezcla para formar la nueva disolución: n (HNO₃) = M · V = 3,16 · 10⁻² moles · L⁻¹ · 0,05 L = 1,58 · 10⁻³ moles.

Los moles totales de ácido empleados son 0,0135 + 0,00158 = 0,01508 moles, que son los de protones que se encuentran disueltos en el volumen total de disolución 0,030 L + 0,050 L + 0,1 L = 0,180 L, correspondiendo a dichos protones la concentración:

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{moles}}{\text{L}} = \frac{0,01508 \text{ moles}}{0,180 \text{ L}} = 0,0838 \text{ M, siendo el pH de la disolución:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,0838 = 1,077.$$

Resultado: pH = 1,077.

CUESTIÓN 4.- a) A continuación se enumeran cuatro combinaciones de números cuánticos escritos siguiendo el orden (n, l, m_l y m_s). Indica las combinaciones que están permitidas y las que no lo están, justificando la respuesta: 1ª (1, 1, 1, $\frac{1}{2}$); 2ª (2, 1, 0, $\frac{1}{2}$); 3ª (3, 2, 1, 0); 4ª (2, 1, -2, $\frac{1}{2}$).

b) A partir de los siguientes datos:

Propiedad física	NH ₃	PH ₃
Punto de ebullición normal (°K)	240	185
Punto de fusión normal (°K)	195	139

y de los valores de electronegatividad, N = 3, P = 2,1 y H = 2,1.

- Indica, de forma razonada, la sustancia que presenta fuerzas intermoleculares más intensa.
- Indica, de forma razonada, el tipo de fuerzas intermoleculares presentes en cada una de las sustancias.

Solución:

a) De las combinaciones de números cuánticos que se proponen, sólo la 2ª es correcta, es decir, se corresponden con los valores reales de los números cuánticos n, l, m_l y m_s.

En la combinación 1ª, el número cuántico l debe tomar el valor anterior al de n, y nunca el mismo, por lo que al ser el valor n = l = 1, la combinación no es correcta.

En la combinación 3ª, la incorrección de la misma se produce al asignar a m_s el valor 0, cuando siempre es + $\frac{1}{2}$ o - $\frac{1}{2}$.

La 4ª combinación también es incorrecta por asignar al número cuántico m_l un valor superior al de l.

b) 1.- De los valores de los puntos de ebullición y fusión de ambas sustancias, se deduce que el amoníaco es la que presenta mayores fuerzas intermoleculares. Ello es así debido, entre otras razones, a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman la molécula, que proporciona a los enlaces N — H, una muy apreciable polaridad.

2.- En la molécula de amoníaco, además, por ser el átomo de nitrógeno, de pequeño radio y muy electronegativo, los enlaces N — H, muy polarizados, dan lugar a enlaces por puente de hidrógeno entre sus moléculas, mientras que entre las moléculas de fosfina, apolares, las fuerzas intermoleculares que aparecen son las fuerzas de Van der Waals de dispersión, dipolo instantáneo-dipolo inducido, mucho más débiles que las anteriores.

CUESTIÓN 5.- a) Las entalpías estándar de combustión del C (grafito) y del CO (g) son: - 393,51 y - 283,0 kJ · mol⁻¹, respectivamente. En ambos casos se obtiene CO₂ (g). Calcula la entalpía estándar de formación del CO (g).

b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

1º.- 2-cloro-3-metilpentano; 2º.- 2-pentanona; 3º.- 2-penteno; 4º.- Acetato de etilo.

Solución:

a) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del grafito y CO (g) son:



Invirtiendo la ecuación de combustión del monóxido de carbono, cambiando el signo a su entalpía, y sumando las dos ecuaciones, ley de Hess, se obtiene la ecuación termoquímica de formación del CO y su entalpía de formación:





- b) 1°.- $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; 2°.- $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
 3°.- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$; 4°.- $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

FASE ESPECÍFICA OPCIÓN A

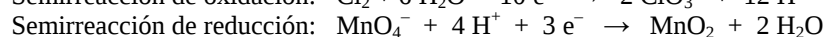
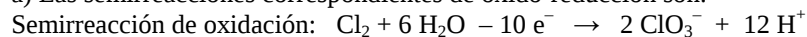
PROBLEMA 2.- El permanganato de potasio, KMnO_4 , reacciona con el cloro, Cl_2 , en presencia de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , obteniéndose como productos de la reacción clorato de potasio, KClO_3 , y dióxido de manganeso, MnO_2 .

- a) Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar.
 b) Calcula el volumen de disolución acuosa 2,0 M de permanganato de potasio necesario para obtener, por reacción con cloro, 10 g de clorato de potasio, si el rendimiento de la reacción es del 65 % en ácido clórico.

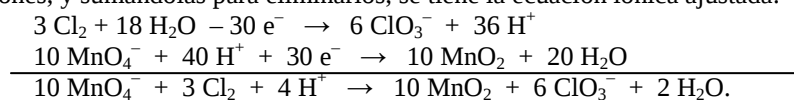
DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39$.

Solución:

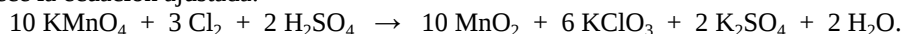
a) Las semirreacciones correspondientes de oxido-reducción son:



Multiplicando las semirreacciones de oxidación y reducción por 3 y por 10 para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada:



Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que $4 \text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, aparece la ecuación ajustada:



b) La estequiometría de la ecuación indica que 10 moles de permanganato de potasio producen 6 moles de clorato de potasio si el rendimiento fuese del 100 %, pero como dicho rendimiento es del 65 %, ha de emplearse más cantidad de permanganato, luego, determinando los moles de clorato de potasio que se producen en la reacción, se obtienen los moles de permanganato y de ellos el volumen de disolución en el que se encuentran disueltos.

Los moles de KClO_3 que se obtienen son: $10 \text{ g KClO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{122,5 \text{ g KClO}_3} \cdot \frac{100}{65} = 0,082 \text{ moles}$,

siendo los moles de KMnO_4 que se necesitan $0,082 \cdot \frac{10}{6} \cdot \frac{100}{65} = 0,21 \text{ moles}$, que son los que han de

encontrarse disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,21 \text{ moles}}{2,0 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,105 \text{ L}.$

Resultado: b) V = 0,105 L.

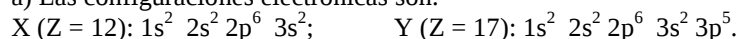
CUESTIÓN 4.- a) Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 12$) e Y ($Z = 17$), e indica el grupo y período de la tabla periódica a los que pertenecen los elementos. A partir de esas configuraciones, indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más elevado de la primera energía de ionización.

b) Deduce el carácter polar, o no polar, de la molécula de amoníaco.

DATOS: N ($Z = 7$); H ($Z = 1$).

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas son:



El período al que pertenece cada elemento viene indicado por el valor del número cuántico principal n de su capa de valencia. Para el elemento X, magnesio, Mg, e Y, cloro, Cl, es el 3º.

El grupo de cada elemento lo determina el número de electrones de su capa de valencia. Si la capa de valencia es ns, el grupo es 1 o 2; si la capa de valencia es $(n - 1)d$, el grupo es 2 + número de electrones d; si la capa de valencia es ns np, el grupo al que pertenece el elemento es 12 + número de electrones np. Luego, para el elemento X el grupo es 2, y para el elemento Y es 12 + 5 = 17.

Energía de ionización es la mínima cantidad de energía necesaria para arrancar su último electrón a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, y convertirlo en catión gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período hacia la derecha (se va incrementando la carga nuclear y el electrón que gana se ubica en el mismo nivel energético, por lo que, aumenta la atracción núcleo-último electrón y se necesita aplicar más energía para arrancarlo). Por ello, el elemento de mayor energía potencial es el Y, cloro.

b) En la molécula de amoníaco, los enlaces $N^{\delta-} - H^{\delta+}$ se encuentran muy polarizados, con el vector dirigido hacia el N, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos y, por ser la geometría molecular piramidal trigonal, el momento dipolar resultante, suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, es distinto de cero, razón por la que la molécula es polar.

CUESTIÓN 5.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de NaClO.

b) Completa la siguiente ecuación química: $CH_3 - CH_2OH + H_2SO_4$ (calor) $\rightarrow$

Indica el tipo de reacción química que tiene lugar, nombra el reactivo, nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto orgánico de la reacción.

DATOS: K_a (HClO) = $2,9 \times 10^{-8}$.

Solución:

a) La sal se encuentra totalmente ionizada en disolución, y por ser el catión Na^+ el ácido conjugado extremadamente débil, de la base muy fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, mientras que el anión ClO^- base conjugada relativamente fuerte del ácido muy débil HClO, se hidroliza según la ecuación: ClO^- (ac) + H_2O (l) $\rightleftharpoons$ HClO (ac) + OH^- (ac), en la que se aprecia un incremento de la concentración de iones hidróxidos, razón por la que la disolución resultante es básica, $pH > 7$.

b) La reacción completa es: $CH_3 - CH_2OH + H_2SO_4$ (calor) $\rightarrow$ $CH_2 = CH_2 + H_2O$.

La reacción es de eliminación, deshidratación alcohólica, siendo el reactivo el etanol y el producto que se obtiene el eteno.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 moles de CO (g) y 1 mol de $COCl_2$ (g). A continuación se establece el equilibrio a 668 K:

CO (g) + Cl_2 (g) $\rightleftharpoons$ $COCl_2$ (g). Si en el equilibrio la presión parcial del Cl_2 (g) es 10 atm, calcula:

a) Las presiones parciales de CO (g) y $COCl_2$ (g) en el equilibrio.

b) Los valores de K_p y K_c para la reacción a 668 K.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) Si en el recipiente se introduce 0,1 moles de CO (g) y 1 mol de $COCl_2$ (g), es claro que para que se establezca el equilibrio, ha de descomponerse el $COCl_2$ (g) en sus componentes CO (g) y Cl_2 (g).

Al conocerse la presión parcial del cloro, se determinan sus moles despejándolo de la ecuación

$$\text{de estado de los gases ideales: } n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 1,75 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 668 \text{ K}} = 0,32 \text{ moles.}$$

Por tanto, en el equilibrio hay 0,1 + 0,32 = 0,42 moles de CO, 0,32 moles de Cl_2 y 1 - 0,32 = 0,68 moles de $COCl_2$.

Las presiones parciales de CO (g) y $COCl_2$ (g) son:

$$P_{CO} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,42 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 668 \text{ K}}{1,75 \text{ L}} = 13,15 \text{ atm};$$

$$P_{COCl_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,68 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 668 \text{ K}}{1,75 \text{ L}} = 21,28 \text{ atm};$$

c) Llevando las presiones parciales de los gases a la constante de equilibrio K_p y operando sale

$$\text{el valor: } K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}} = \frac{21,28 \text{ atm}}{13,15 \cdot 10 \text{ atm}^2} = 0,162 \text{ atm}^{-1}.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio se tiene:

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, donde Δn es la diferencia entre la suma de moles de los productos y la suma de moles de los reactivos = $1 - 2 = -1$, Luego:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-(-1)} = 0,162 \text{ atm}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 668 \text{ K} = 8,86 \text{ M}^{-1}.$$

Resultado: a) P_p (CO) = 13,15 atm; P_p (COCl₂) = 21,28 atm; b) K_p = 0,162 atm⁻¹; K_c = 8,86 M⁻¹.

CUESTIÓN 4.- a) Deduce el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos:

$$1) n = 2; \quad m_l = 0; \quad 2) l = 2; \quad m_s = -\frac{1}{2}.$$

b) Para una determinada reacción química $\Delta H^\circ = 23,5 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 68,5 \text{ J} \cdot K^{-1}$. De forma razonada indica:

1) La reacción da lugar a un aumento o a una disminución del desorden del sistema.

2) La reacción será espontánea a 25 °C y condiciones estándar.

Solución:

a) 1) Para $n = 2$, el valor de $l = 1$ y el de $m_l = -1, 0, +1$, por tanto, se trata de uno de los orbitales 2p del átomo en el que pueden caber como máximo 2 electrones.

2) Para los valores de $l = 2$, m_l puede tomar los valores $-2, -1, 0, +1, +2$, es decir, se trata de los cinco orbitales 3d, y por ser $m_s = -\frac{1}{2}$, sólo se refiere a la mitad de los electrones que caben en dichos orbitales, es decir, a 5 electrones.

b) 1) La entropía es una función de estado que mide el grado de desorden molecular de un sistema. Aumenta con el desorden y disminuye con el orden molecular. Luego, si $\Delta S^\circ = 68,5 \text{ J} \cdot K^{-1}$, se produce un aumento de la entropía y, por consiguiente, un aumento del desorden molecular del sistema.

2) La espontaneidad de una reacción la proporciona el valor de su energía libre, que se obtiene de la expresión $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$. Si su valor es menor que cero, la reacción es espontánea, mientras que si es igual o superior a cero, no lo es.

Al ser, tanto la variación de entalpía como la de entropía positivas, y además el valor de la entalpía muchísimo mayor que el de la entropía, resulta que el valor absoluto del término $T \cdot \Delta S^\circ$ sólo puede ser mayor que el de ΔH° a alta temperatura, es decir, $|\Delta H^\circ| < |T \cdot \Delta S^\circ|$ para temperatura alta, y en estas condiciones se cumple que $\Delta G < 0$. Luego, en las condiciones propuestas, la reacción no es espontánea.

CUESTIÓN 5.- a) Indica, de forma razonada, si la reacción: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}(\text{ac}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ transcurrirá de manera espontánea en el sentido en el que está escrita. Se supone que los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar.

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

1) 1,1,2,2-tetracloroetano; 2) 3,4-dimetil-2-penteno; 3) ácido propanoico; 4) butanona.

DATOS: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$. (1,0 punto)

Solución:

a) En toda reacción redox se cumple que, la forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo se oxida, mientras que la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo se reduce. Luego, de los valores de los potenciales se deduce que el cobre metálico, forma reducida del par con valor menos positivo de su potencial estándar

de reducción, es el que se oxida, mientras que el catión hierro (III), forma oxidada del par con valor más positivo de su potencial estándar de reducción, es el que se reduce, lo que pone de manifiesto que la reacción no es espontánea en el sentido en que está escrita.

- b) 1) $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$; 2) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$;
3) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; 4) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.