**UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2013 / ENUNCIADOS
GENERAL
OPCIÓN A**

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del NH_3 (g) y del H_2O (l) son $-46,11$ y $-285,8$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La variación de la entalpía estándar para la reacción:

NH_3 (g) + $\frac{5}{4}$ O_2 (g) $\rightarrow$ NO (g) + $\frac{3}{2}$ H_2O (l) es $\Delta H^\circ = -292,3$ kJ. A partir de los datos anteriores, calcula:

- La variación de entalpía estándar para la reacción: N_2 (g) + O_2 (g) $\rightarrow$ 2 NO (g)
- Justifica si la reacción del apartado a) será, o no será, espontánea.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 90,92$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Es espontánea.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 moles de H_2 (g), 0,20 moles de NH_3 (g) y 0,10 moles de N_2 (g). La mezcla gaseosa se calienta a 400°C estableciéndose el equilibrio: N_2 (g) + 3 H_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2 NH_3 (g). La presión total de la mezcla gaseosa en equilibrio es de 20 atmósferas.

- Indica el sentido en que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio. Justifica la respuesta.
- Calcula el valor de la constante K_c para el equilibrio a 400°C .

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

Resultado: b) $K_c = 0,837$.

CUESTIÓN 1.- Indica el material de laboratorio necesario para realizar la determinación de la concentración de H_2O_2 en el agua oxigenada comercial, utilizando una disolución de permanganato de potasio.

CUESTIÓN 2.- a) Escribe las configuraciones electrónicas de los iones X^{2+} ($Z = 20$) e Y^{2-} ($Z = 34$) e indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenecen los elementos de los que derivan estos iones.

b) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de acetato de sodio.

DATO: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$.

CUESTIÓN 3.- a) Para la molécula C_2H_4 , deduce la estructura de Lewis, nombra y dibuja la geometría molecular e indica los ángulos de enlace aproximados.

DATOS: C ($Z = 6$), H ($Z = 1$).

b) Escribe la fórmula semidesarrollada correspondiente a cada uno de los siguientes compuestos:

i) 3-metil-5,6-dietildecano ii) Dietilmetilamina; iii) 3-pentanol iv) 3,4-dimetil-2-hepteno

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de una disolución acuosa que contiene un 35% en masa de ácido cianhídrico, HCN, si su densidad es de $0,91$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$; $A_r(\text{C}) = 12$ u; $A_r(\text{H}) = 1$ u; $A_r(\text{N}) = 14$ u.

Resultado: pH = 4,07.

PROBLEMA 2.- Cuando se mezclan disoluciones acuosas de permanganato de potasio, KMnO_4 , y de ácido clorhídrico, HCl, se forma cloro gaseoso, Cl_2 , cloruro de manganeso(II), MnCl_2 , cloruro de potasio, KCl, y agua.

- Escribe y ajusta la reacción en forma iónica y molecular por el método del ión-electrón e indica el agente oxidante y el agente reductor.
- Calcula el volumen de Cl_2 (g), medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 100 mL de una disolución acuosa 0,2 M de permanganato de potasio, si reacciona todo el anión permanganato presente en la disolución.

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

Resultado: b) $V = 1,12$ L.

CUESTIÓN 1.- Dibuja un esquema del dispositivo experimental que permite medir la conductividad del I_2 (s) e indique el material de laboratorio que se utiliza.

CUESTIÓN 2.- a) Indica el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos: i) $n = 2$; $m_s = -\frac{1}{2}$; ii) $n = 4$; $l = 2$. Justifica la respuesta.

b) Para una determinada reacción química $\Delta H^\circ = -35,4 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -85,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Indica, justificando la respuesta, si: i) La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema; ii) La reacción será espontánea a 298 K y condiciones estándar.

CUESTIÓN 3.- a) El metanol se puede obtener mediante la reacción:

$\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$ con $\Delta H^\circ < 0$. Se desea incrementar al máximo el rendimiento en la producción de metanol en el equilibrio. Para ello ¿Qué utilizaría?:

i) Una temperatura alta o baja; ii) Una presión alta o baja. Justifica la respuesta.

b) Completa la siguiente reacción y nombra el producto, o productos, que se obtienen:

ESPECÍFICA OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Las entalpías estándar de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La entalpía estándar de combustión del ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (l), es $-875,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía estándar de formación del ácido acético.

PROBLEMA 1.- Una muestra de 5 gramos de un objeto metálico que contiene un 68% en masa de hierro se trata con H_2SO_4 diluido hasta que todo el hierro contenido en la muestra se disuelve como Fe^{2+} (ac). Para oxidar este Fe^{2+} (ac) a Fe^{3+} (ac), en presencia de H_2SO_4 , se consumen 24 mL de una disolución acuosa de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentración desconocida:

a) Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el dicromato se reduce a Cr^{3+} (ac). Indica la especie que actúa como reductor.

b) Calcula la molaridad de la disolución acuosa de dicromato de potasio.

DATO: $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$.

Resultado: b) 0,417 M.

CUESTIÓN 2.- 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, AgNO_3 , 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 3.- a) Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ($Z = 8$) e Y ($Z = 34$) e indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de esas configuraciones electrónicas, indica, de forma razonada, el elemento que presenta el valor más bajo del radio atómico.

b) Deduce el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas:

Ángulo de enlace $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} = 109,5^\circ$

Ángulo de enlace $\text{H} - \text{O} - \text{H} = 104,5^\circ$.

CUESTIÓN 4.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN. DATO: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$.

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.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2,0 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 1,5 moles de PCl_5 , 0,5 moles de PCl_3 y 1 mol de Cl_2 . La mezcla se calienta a 200 °C, alcanzándose el equilibrio: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$.

Si en el equilibrio el número total de moles gaseosos es 2,57, calcula los valores de K_p y K_c a 200 °C.

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

Resultado: $K_c = 96,74$; $K_p = 2,49$.

PROBLEMA 2.- La neutralización exacta de 25,0 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, necesita 34,0 mL de disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, de $\text{pH} = 1,3$. Calcule el pH de la disolución inicial de NaOH.

CUESTIÓN 1.- En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de $\text{KMnO}_4(\text{s})$ y se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indique y justifique la observación realizada. A continuación se añaden en el mismo tubo 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 2.- a) Indica, de forma razonada, el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los números cuánticos: $n = 3$ y $ml = -1$.

b) Para la reacción: $\text{N}_2\text{F}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NF}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = +85,0 \text{ kJ}$. Indica y justifica si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

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

DATOS: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos: i) éter metil propílico; ii) 2-propanol; iii) 2-penteno; iv) 1,1,1-clorodifluoroetano.

GENERAL

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del NH_3 (g) y del H_2O (l) son $-46,11$ y $-285,8$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La variación de la entalpía estándar para la reacción:

calcula:

- a) La variación de entalpía estándar para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
 b) Justifica si la reacción del apartado a) será, o no será, espontánea.

Solución:

a) La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H^\circ_r = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ productos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}} = \frac{3}{2} \cdot \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{NO}(\text{g})] - \Delta H^\circ_f[\text{NH}_3(\text{g})]$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f[\text{NO}(\text{g})] = \Delta H^\circ_r - \frac{3}{2} \cdot \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{NH}_3(\text{g})] = -292,3 - \frac{3}{2}(-285,8) + (-46,11) = 90,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y al obtenerse el $\text{NO}(\text{g})$ a partir de sus elementos en estado estándar y ser cero sus entalpías estándar de formación, la entalpía de la reacción de formación del NO es la antes obtenida.

b) Al disminuir el número de moles de gases crece el orden molecular del sistema, por lo que, su variación de entropía es negativo, y al ser negativo también la variación de entalpía de la reacción, sólo puede ser negativa la variación de energía libre de Gibbs a bajas temperaturas, pues en estas condiciones siempre será el valor absoluto de la variación de entalpía, mayor que el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, lo que implica que $\Delta G < 0$ y por ello es espontánea.

Resultado: a) $\Delta H^\circ_f(\text{NO}) = 90,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Es espontánea.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 moles de H_2 (g), 0,20 moles de NH_3 (g) y 0,10 moles de N_2 (g). La mezcla gaseosa se calienta a 400°C estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. La presión total de la mezcla gaseosa en equilibrio es de 20 atmósferas.

- a) Indica el sentido en que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio. Justifica la respuesta.
 b) Calcula el valor de la constante K_c para el equilibrio a 400°C .

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

Solución:

a) Despejando el número de moles en la ecuación de estado de los gases ideales, se sustituyen valores y se opera se tiene que el número de moles totales en el equilibrio es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{20 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,725 \text{ moles.}$$

Suponiendo que son "x" los moles de NH_3 que se descomponen, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	$+ 3 \text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NH}_3(\text{g})$
Moles iniciales:	0,1	0,3		0,2
Moles en el equilibrio	$0,1 + x$	$0,3 + 3 \cdot x$		$0,2 - 2 \cdot x$
	0,1625	0,4875		0,075

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,1 + x + 0,3 + 3 \cdot x + 0,2 - 2 \cdot x = 0,6 + 2x = 0,725$, de donde $x = \frac{0,725 - 0,6}{2} = 0,0625$. (Si se hubiese supuesto que el sentido de evolución inicial del sistema es hacia la derecha, procediendo igual habría salido para x un valor negativo, lo cuál es absurdo).

b) La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{N}_2] = 0,08125 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,24375 \text{ M}$;

$[\text{NH}_3] = 0,0375 \text{ M}$. Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio y operando, se obtiene el valor: $K_c = \frac{[\text{N}^2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,08125 \cdot 0,24375^3}{0,0375^2} = 0,837$.

Resultado: b) $K_c = 0,837$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de una disolución acuosa que contiene un 35% en masa de ácido cianhídrico, HCN, si su densidad es de $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$.

Solución:

La concentración molar de 1 L de disolución de ácido cianhídrico es:

$$0,91 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCN}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{27 \text{ g HCN}} = 11,79 \text{ M}$$

Llamando α al grado de disociación, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:

Concentración en el equilibrio: $11,79 \cdot (1 - \alpha)$ $11,79 \cdot \alpha$ $11,79 \cdot \alpha$

que sustituidas en la constante de acidez del ácido, despreciando α en el denominador por su pequeñez frente a 1 y operando:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{(11,79)^2 \cdot \alpha^2}{11,79 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{11,79}} = 7,25 \cdot 10^{-6}$$

La concentración de iones H_3O^+ para calcular el pH es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 11,79 \cdot 7,25 \cdot 10^{-6} = 8,55 \cdot 10^{-5}$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log 8,55 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 8,55 = 5 - 0,93 = 4,07$.

Resultado: pH = 4,07.

PROBLEMA 2.- Cuando se mezclan disoluciones acuosas de permanganato de potasio, KMnO_4 , y de ácido clorhídrico, HCl, se forma cloro gaseoso, Cl_2 , cloruro de manganeso(II), MnCl_2 , cloruro de potasio, KCl, y agua.

- Escribe y ajusta la reacción en forma iónica y molecular por el método del ión-electrón e indica el agente oxidante y el agente reductor.
- Calcula el volumen de Cl_2 (g), medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 100 mL de una disolución acuosa 0,2 M de permanganato de potasio, si reacciona todo el anión permanganato presente en la disolución.

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

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas que se producen son:

Para eliminar los electrones intercambiados, se multiplica la primera semirreacción por 5, la segunda por 2 y se suman, apareciendo la ecuación iónica ajustada:

$10 \text{Cl}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, resulta la ecuación ajustada:

b) Los moles de permanganato de potasio que se consumen en la reacción son:

$$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ moles}.$$

Al indicar la estequiometría que 2 moles de permanganato de potasio producen 5 moles de cloro,

los 0,02 moles de permanganato utilizados producirán: $0,02 \text{ moles} \cdot \frac{5}{2} = 0,05 \text{ moles}$.

En condiciones normales, estos moles ocupan el volumen: $V = 0,05 \text{ moles} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot \text{moles}^{-1}$.

Resultado: b) $V = 1,12 \text{ L}$.

ESPECÍFICA

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La entalpía estándar de combustión del ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (l), es $-875,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía estándar de formación del ácido acético.

Solución:

Las reacciones de formación del CO_2 , H_2O y combustión $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ con sus entalpías son:

Multiplicando las dos ecuaciones primeras por 2, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del ácido acético con el valor de su entalpía:

Resultado: $\Delta H_f^\circ = -482,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 1.- Una muestra de 5 gramos de un objeto metálico que contiene un 68% en masa de hierro se trata con H_2SO_4 diluido hasta que todo el hierro contenido en la muestra se disuelve como Fe^{2+} (ac). Para oxidar este Fe^{2+} (ac) a Fe^{3+} (ac), en presencia de H_2SO_4 , se consumen 24 mL de una disolución acuosa de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentración desconocida:

a) **Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el dicromato se reduce a Cr^{3+} (ac). Indica la especie que actúa como reductor.**

b) **Calcula la molaridad de la disolución acuosa de dicromato de potasio.**

DATO: $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción que se produce es:

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$6 \text{ Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 6 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda ajustada.

La especie que actúa como reductor es la que se oxida, el catión Fe^{2+} .

b) La masa de hierro en la muestra es $5 \text{ g} \cdot 0,68 = 3,4 \text{ g}$, a los que corresponden el número de moles: $3,4 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{55,85 \text{ g}} = 0,061 \text{ moles}$, y al reaccionar 6 moles de Fe^{2+} con 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, los moles de

dicromato que reaccionan con los 0,061 moles de Fe^{2+} son 0,01 moles, que al encontrarse disueltos en 24 mL de disolución, proporciona a esta la concentración molar: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,024 \text{ L}} = 0,417 \text{ M}$

Resultado: b) 0,417 M.