

**UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2017 / ENUNCIADOS
OPCIÓN A**

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de la disolución acuosa que se obtiene al añadir a 35 mL de agua destilada 25 mL de disolución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (0,5 % en masa y $d = 1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) y 40 mL de disolución acuosa de NaOH 0,15 M.

DATOS: $A_r(\text{Ba}) = 137,3 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Resultado: pH = 12,88.

PROBLEMA 2.- En un recipiente cerrado de 2 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de NOCl (g), 0,1 moles de NO (g) y 0,05 moles de Cl_2 (g). La mezcla gaseosa se calienta a 300 °C, alcanzándose el equilibrio:

$2 \text{ NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$. En el equilibrio, el número total de moles gaseosos ha disminuido un 7,2%. Calcula el valor de K_c para la reacción en equilibrio a 300 °C tal y como está escrita.

Resultado: $K_c = 3,54 \cdot 10^{-3}$.

CUESTIÓN 1.- La concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede determinarse mediante valoración redox con permanganato de potasio, KMnO_4 , de acuerdo con la ecuación química:

$2 \text{ KMnO}_4 \text{ (ac)} + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ (ac)} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (ac)} \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4 \text{ (ac)} + 5 \text{ O}_2 \text{ (g)} + 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (ac)}$. En el laboratorio, 10 mL del agua oxigenada se diluyen con agua hasta 100 mL y se toma una alícuota de 10 mL. La valoración de esta alícuota consume, en el punto de equivalencia, 20 mL de una disolución de permanganato de potasio 0,02 M.

a) Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial.

b) Indica el nombre del material de laboratorio en el que se coloca la disolución acuosa de agua oxigenada durante la valoración.

Resultado: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$.

CUESTIÓN 2.- A) Escribe las configuraciones electrónicas en estado fundamental de los elementos X ($Z = 19$) e Y ($Z = 36$). Indica el grupo y periodo de la tabla periódica a los que pertenece cada uno de los elementos. A partir de su posición en la tabla periódica, indica, de forma razonada, el elemento que previsiblemente presentará el valor más bajo de la primera energía de ionización.

B) Para el anión carbonato, CO_3^{2-} , deduce la estructura de Lewis. Indica y dibuja la geometría molecular del anión, según la TRPECV, y los ángulos de enlace aproximados.

DATOS: C ($Z = 6$), O ($Z = 8$).

CUESTIÓN 3.- A) Escribe el valor de los números cuánticos n y l para los orbitales de la subcapa 3d.

B) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

i) 3,4-dicloro-1-pentino (3,4-dicloropent-1-ino); ii) Dietilmetilamina; iii. cis-2,3-dicloro-2-penteno (cis-2,3-dicloropent-2-eno); iv) Dietil éter; v) bromobenceno; vi) 3-hexanona (hexan-3-ona).

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En una disolución acuosa saturada de carbonato de bario, BaCO_3 , la concentración del anión carbonato es $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

a) Calcula la constante del producto de solubilidad del carbonato de bario.

b) Determina si se formará un precipitado de carbonato de bario al añadir a 100 mL de agua 30 mL de una disolución acuosa 10^{-3} M de nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y 20 mL de una disolución acuosa 10^{-3} M de carbonato de sodio, Na_2CO_3 .

Resultado: a) $K_{ps} = 6,89 \cdot 10^{-9}$; b) Hay precipitación.

CUESTIÓN 1.- En disolución acuosa ácida, el anión permanganato, MnO_4^- , reacciona con el Cr^{3+} para formar Mn^{2+} y anión dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

a) Indica, justificando la respuesta, la especie química que se oxida, la que se reduce, la que actúa como oxidante y la que actúa como reductora. Ajusta la reacción química global en forma iónica mediante el método del ión-electrón.

b) Dibuja un esquema de la célula galvánica basada en la reacción química que se produce de forma espontánea, indicando las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo de la célula y el sentido del flujo de electrones durante su funcionamiento. Calcula el potencial estándar de la célula.

DATOS. $E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$.

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,18 \text{ V}$.

CUESTIÓN 2.- En el laboratorio se dispone del dispositivo experimental de la figura y del material de laboratorio y reactivos que se relacionan: pipeta aforada de 10 mL, disolución acuosa titulada de NaOH, muestra de vinagre comercial e indicador. Indica el procedimiento experimental a seguir para realizar la determinación del contenido de ácido acético en un vinagre comercial.

CUESTIÓN 3.- A) El elemento X en estado fundamental presenta la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Indica:

i) El grupo y período de la tabla periódica a los que pertenece el elemento y su carácter metálico, o no metálico.

ii) El tipo de ión, anión o catión, que formará el elemento. Justifica las respuestas.

B) Los puntos de ebullición normales del 1-propanol (propan-1-ol, C_3H_8O) y del metoxietano (etil metil éter, C_3H_8O) son $97,4^\circ\text{C}$ y 7°C , respectivamente. Justifica la diferencia en los valores de los puntos de ebullición normales de los dos compuestos.

CUESTIÓN 4.- A) Indica el tipo de hibridación que presenta el átomo de carbono en:

a) La molécula de HCN (geometría lineal);

b) la molécula CCl_4 (geometría tetraédrica).

B) Para la reacción $HC \equiv CH + Br_2 \rightarrow$

a) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto de la reacción.

b) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de los isómeros geométricos del producto de la reacción.

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de la disolución acuosa que se obtiene al añadir a 35 mL de agua destilada 25 mL de disolución acuosa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (0,5 % en masa y $d = 1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) y 40 mL de disolución acuosa de NaOH 0,15 M.

DATOS: $A_r(\text{Ba}) = 137,3 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

L concentración molar de 1 L de disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es:

$$1,12 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{0,5 \text{ g Ba}(\text{OH})_2}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{171 \text{ g Ba}(\text{OH})_2} = 3,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Los moles de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y NaOH contenidos en los 25 y 40 mL de sus respectivas disoluciones son: $n \text{ Ba}(\text{OH})_2 = M \cdot V = 3,27 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$.

$$n'(\text{NaOH}) = M' \cdot V' = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,006 \text{ moles}.$$

Ambas bases son muy fuertes y se encuentran totalmente ionizadas, produciendo el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ doble número de iones hidróxidos que de bario, por lo que el número total de iones hidróxidos aportado por cada base es $2 \cdot 8,2 \cdot 10^{-4} + 0,006 = 0,00764 \text{ moles}$, que se encuentran disueltos en un volumen total de $0,035 + 0,025 + 0,040 = 0,1 \text{ L}$, siendo la concentración de iones hidróxidos, $[\text{OH}^-]$

$$= \frac{0,00764 \text{ moles}}{0,1} = 7,64 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{ y el pOH de la disolución:}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 7,64 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 7,64 = 2 - 0,88 = 1,12, \text{ y el pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,12 = 12,88.$$

Resultado: pH = 12,88.

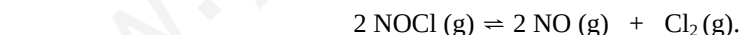
PROBLEMA 2.- En un recipiente cerrado de 2 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de NOCl (g), 0,1 moles de NO (g) y 0,05 moles de Cl_2 (g). La mezcla gaseosa se calienta a 300 °C, alcanzándose el equilibrio:

$2 \text{ NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$. En el equilibrio, el número total de moles gaseosos ha disminuido un 7,2%. Calcula el valor de K_c para la reacción en equilibrio a 300 °C tal y como está escrita.

Solución:

El número total de moles introducidos en el reactor son: $n_t = 0,1 + 0,1 + 0,05 = 0,25$, y en el equilibrio hay: $0,25 - 0,25 \cdot 0,072 = 0,232 \text{ moles}$.

Suponiendo que por cada mol de NOCl reaccionan x moles, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



$$\text{Moles iniciales:} \quad \begin{array}{ccc} 0,1 & 0,1 & 0,05 \end{array}$$

$$\text{Moles en el equilibrio:} \quad \begin{array}{ccc} 0,1 + 2 \cdot x & 0,1 - 2 \cdot x & 0,05 - x \end{array}$$

Luego, $0,1 + 2 \cdot x + 0,1 - 2 \cdot x + 0,05 - x = 0,232$, de donde $0,25 - x = 0,232 \Rightarrow x = 0,018 \text{ moles}$, siendo los moles de cada especie en el equilibrio: NOCl = 0,136 moles; NO = 0,064 moles; $\text{Cl}_2 = 0,032 \text{ moles}$.

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{NOCl}] = \frac{0,136 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,068 \text{ M}; \quad [\text{NO}] = \frac{0,064 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,032 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{0,032 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,016 \text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones al la constante de equilibrio K_c y operando sale el valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,032^2 \cdot 0,016}{0,068^2} = 3,54 \cdot 10^{-3}.$$

Resultado: $K_c = 3,54 \cdot 10^{-3}$.

CUESTIÓN 1.- La concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede determinarse mediante valoración redox con permanganato de potasio, KMnO_4 , de acuerdo con la ecuación química:

$2 \text{KMnO}_4(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{MnSO}_4(\text{ac}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac})$. En el laboratorio, 10 mL del agua oxigenada se diluyen con agua hasta 100 mL y se toma una alícuota de 10 mL. La valoración de esta alícuota consume, en el punto de equivalencia, 20 mL de una disolución de permanganato de potasio 0,02 M.

a) Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial.

b) Indica el nombre del material de laboratorio en el que se coloca la disolución acuosa de agua oxigenada durante la valoración.

Solución:

a) Los moles de permanganato consumidos en la valoración son:

$$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moles}.$$

Al ser la estequiometría de la reacción 2 a 5, es decir, 2 moles de permanganato de potasio reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, en los 10 mL de disolución de agua oxigenada que se valoran

$$\text{habrán: } 4 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5}{2} = 10^{-3} \text{ moles, luego, en los 100 mL habrá: } \frac{10^{-3} \text{ moles}}{10 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 10^{-2} \text{ moles, que son}$$

los que se encuentran disueltos en los 10 mL de disolución inicial, siendo la concentración de la misma:

$$\frac{10^{-2} \text{ moles}}{0,010 \text{ L}} = 1 \text{ M}.$$

Resultado: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En una disolución acuosa saturada de carbonato de bario, BaCO_3 , la concentración del anión carbonato es $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

a) Calcula la constante del producto de solubilidad del carbonato de bario.

b) Determina si se formará precipitado de carbonato de bario al añadir a 100 mL de agua 30 mL de una disolución acuosa 10^{-3} M de nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y 20 mL de una disolución acuosa 10^{-3} M de carbonato de sodio, Na_2CO_3 .

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal BaCO_3 es: $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.

La concentración de la sal es la de los iones en disolución, es decir, $[\text{BaCO}_3] = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ y se corresponde con la solubilidad, S, es decir, $[\text{Ba}^{2+}] = S$ y $[\text{CO}_3^{2-}] = S$.

De la expresión del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S$, sustituyendo las concentraciones o solubilidades por sus valores y operando se tiene el valor de la constante:

$$K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-5} \cdot 8,3 \cdot 10^{-5} = [8,3 \cdot 10^{-5}]^2 = 6,89 \cdot 10^{-9}.$$

b) En el volumen indicado de nitrato de bario, sal totalmente ionizada en agua, los moles de ión bario en la disolución son $n(\text{Ba}^{2+}) = M \cdot V = 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$, que al final se encuentra disuelto en un volumen total de 150 mL de disolución.

En dicha solución se encuentran también disueltos los moles de ión carbonato:

$$n'[\text{CO}_3^{2-}] = M' \cdot V' = 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles}.$$

La concentración de los iones en la disolución final es:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Llevando estos valores de concentración a la expresión del producto de solubilidad y operando, se tiene: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = 2,6 \cdot 10^{-8}$, lo que pone de manifiesto que, al ser superior al K_{ps} de la sal, se produce precipitación.

Resultado: a) $K_{ps} = 6,89 \cdot 10^{-9}$; b) Hay precipitación.

CUESTIÓN 1.- En disolución acuosa ácida, el anión permanganato, MnO_4^- , reacciona con el Cr^{3+} para formar Mn^{2+} y anión dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

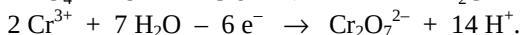
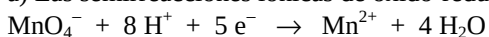
a) Indica, justificando la respuesta, la especie química que se oxida, la que se reduce, la que actúa como oxidante y la que actúa como reductora. Ajusta la reacción química global en forma iónica mediante el método del ión-electrón.

b) Dibuja un esquema de la célula galvánica basada en la reacción química que se produce de forma espontánea, indicando las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo de la célula y el sentido del flujo de electrones durante su funcionamiento. Calcula el potencial estándar de la célula.

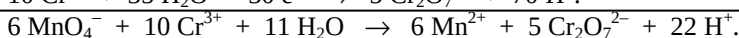
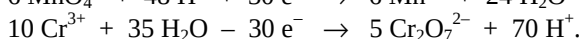
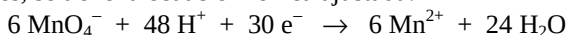
DATOS. $E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$.

Solución:

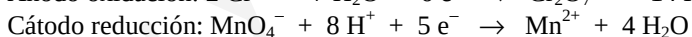
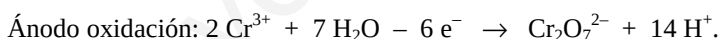
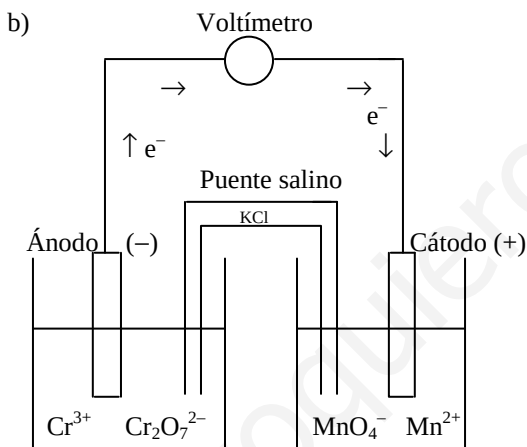
a) Las semirreacciones iónicas de oxido-reducción son:



Multiplicando por 6 la primera semirreacción y por 5 la segunda y sumándolas para eliminar los electrones, se tiene la ecuación iónica ajustada:



La especie que se oxida es el catión Cr^{3+} y la que se reduce MnO_4^- ; en función de ello, la que actúa como oxidante es la que provoca la oxidación y se reduce, el permanganato, y el que actúa como reductor es el que provoca la reducción oxidándose, el Cr^{3+} .



El potencial estándar de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,51 \text{ V} - 1,33 \text{ V} = 0,18 \text{ V}$.

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,18 \text{ V}$.

CUESTIÓN 3.- A) Indica el tipo de hibridación que presenta el átomo de carbono en:

a) La molécula de HCN (geometría lineal);

b) la molécula CCl_4 (geometría tetraédrica).

B) Para la reacción $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow$

a) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada del producto de la reacción.

b) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de los isómeros geométricos del producto de la reacción.

Solución:

A) a) En la molécula HCN, el átomo de C se une mediante triple enlace covalente al N y al H con un enlace covalente simple, y al ser su de geometría lineal, ello indica que la hibridación del átomo de C en el compuesto es del tipo sp .

b) En este compuesto en el que el átomo de C es el átomo central en la molécula, se une covalentemente a los cuatro átomos de cloro, y al ser la geometría molecular tetraédrica, muestra que la hibridación del carbono es del tipo sp^3 .

B) a) El producto que se obtiene es el 1,2-dibromoeteno.

Los isómeros del 1,2 – dibromoeteno son:

