UNIVERSIDADES DE ASTURIAS – EBAU – JULIO 2020 / ENUNCIADOS

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 3,0 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de pentacloruro de fósforo, PCl_5 (g), 0,2 moles de tricloruro de fósforo, PCl_3(g) y 0,2 moles de cloro, Cl_2(g), y se eleva la temperatura de la mezcla gaseosa a 250 °C, alcanzándose el siguiente equilibrio: $PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$

a) Indica, de forma razonada, el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea para alcanzar el estado de equilibrio.

b) Calcula la concentración en el equilibrio del PCl_3 (g).

DATOS: $K_c = 9{,}0 \cdot 10^{-3}$ a 250 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol · L^{-1}.

Resultado: a) Izquierda; b) [PCl_3] = 0,0255 M.

PROBLEMA 2.- En 500 mL de una disolución acuosa saturada de sulfato de calcio, $CaSO_4$, a 25°C, hay 340 mg de $CaSO_4$ disuelto. Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad del $CaSO_4$ en agua a 25ºC.

DATOS: A_r (Ca) = 40 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u.

Resultado: $K_{ps} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

PROBLEMA 3.- Calcula el pH de la disolución resultante de diluir 200 mL de una disolución acuosa de etilamina, $C_2H_5NH_2$, de concentración 0,1 M con agua hasta un volumen final de la disolución de 1 L.

DATO. $K_b(C_2H_5NH_2) = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Resultado: pH = 11,51.

CUESTIÓN 1.- Al añadir permanganato de potasio, $KMnO_4$, a una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, se produce una reacción química de oxidación-reducción espontánea, dando lugar a cloruro de manganeso (II), $MnCl_2$, y se observa la liberación de cloro, Cl_2.

a) Indica, de forma razonada, la especie química en disolución que experimenta la reacción de oxidación y la que experimenta la reacción de reducción.

b) Escribe y ajusta por el método del ion-electrón, en forma iónica, la ecuación que representa la reacción química que se produce de forma espontánea.

c) Calcula el potencial estándar de la reacción global.

DATOS. Eº (Cl_2/Cl^-) = +1,36 V; Eº (MnO_4^-/Mn^{2+}) = + 1,51 V.

PROBLEMA 4.- La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en un agua oxigenada puede llevarse a cabo mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química: $2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4$

a) Enumera 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. Indica dónde se alojaría la disolución acuosa de permanganato potásico.

b) Se toman 0,5 mL de agua oxigenada y se diluyen con agua hasta un volumen final de 25 mL. La valoración exacta de esta disolución consume, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0,01 M. Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial, expresando el resultado en gramos de H_2O_2 por 100 mL disolución.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

Resultado: b) 2,55 g en 100 mL.

PROBLEMA 5.- En la realización de una volumetría ácido-base para determinar la concentración de ácido acético (CH_3COOH) en un vinagre comercial, empleando hidróxido de sodio (NaOH) como reactivo valorante, 20 mL del vinagre se diluyen con 50 mL de agua. La neutralización exacta de esta disolución consume 15 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 M.

a) Calcula la concentración de ácido acético en el vinagre comercial e indica donde colocaría la disolución acuosa de NaOH para realizar la valoración.

b) Propón, de forma razonada, cuál de los indicadores que aparecen recogidos en la siguiente tabla utilizaría para identificar el punto de equivalencia, indicando el cambio de color que se observaría, e indica el nombre del material en donde colocaría el indicador durante la realización de la valoración.

Indicador	Color (medio ácido)	Color (medio básico)	Intervalo. pH cambio color
Amarillo metilo	Rojo	Amarillo	2,0 – 4,0
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	4,0 – 5,6
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 –8,4

Resultado: a) [CH_3COOH] = 7,5 x 10^{-2} M; b) Rojo de fenol.

CUESTIÓN 2.- a) Para el anión nitrito, NO_2^-, deduce la estructura de Lewis. Indica y dibuja la geometría molecular del compuesto, según la TRPECV, y los ángulos de enlace aproximados.
DATOS: N (Z = 7); O (Z = 8).

b) Escribe las configuraciones electrónicas, en estado fundamental, de los elementos X (Z = 35) e Y (Z = 17). Indica el bloque 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 negativo de la afinidad electrónica.

CUESTIÓN 4.- Escribe la configuración electrónica e indica el número de electrones desapareados para cada una de las siguientes especies: Ge (Z = 32); Cu+ (Z=29); Cr (Z = 24); Br (Z = 35).

b) Las temperaturas de ebullición a la presión de 1 atm de las sustancias Br_2 (l) y HCl (l) son 58,8 ºC y 108,6 b)ºC, respectivamente. Justifica la diferencia en los valores de las temperaturas de ebullición de estas dos sustancias.
DATOS: valores de la electronegatividad: χ (Br) = 2,96; χ (Cl) = 3,0; χ (H) = 2,1.

CUESTIÓN 4.- a) De los siguientes conjuntos de números cuánticos indica, justificando la respuesta, el que representa correctamente a un electrón en un átomo: i) (3, 3, 0, $\frac{1}{2}$); ii) (2, 1, –1, $\frac{1}{2}$).

b) Identifica y nombra los grupos funcionales presentes en los siguientes compuestos:
i) $CH_3–C(CH_3)=CH–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$; ii) $CH_3–CO–CH_2–CHO$;
iii) $CH_3–CH_2–NH–CH_2–COO–CH_3$;

CUESTIÓN 5.- a) Para el $^{208}_{82}Pb$ indica, razonadamente, el número de protones y de neutrones que hay en el núcleo del átomo.

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:
i) 1,4-dibromobenceno (p-dibromobenceno); ii) Ácido 3,3-diclorohexanoico;
iii) 3-metil-3-pentanol (3-metilpentan-3-ol); iv) 2-pentanona (pentan-2-ona);
v) cis-2,3-dibromo-2-penteno (cis-2,3-dibromopent-2-eno); vi) etildimetilamina

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS – EBAU – JULIO 2020 / ENUNCIADOS

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 3,0 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de pentacloruro de fósforo, PCl_5 (g), 0,2 moles de tricloruro de fósforo, PCl_3(g) y 0,2 moles de cloro, Cl_2(g), y se eleva la temperatura de la mezcla gaseosa a 250 °C, alcanzándose el siguiente equilibrio: $PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$

a) Indica, de forma razonada, el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea para alcanzar el estado de equilibrio.

b) Calcula la concentración en el equilibrio del PCl_3 (g).

DATOS: $K_c = 9{,}0 \cdot 10^{-3}$ a 250 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol · L^{-1}.

Solución:

a) Para determinar el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea para alcanzar el estado de equilibrio, es necesario conocer el valor del cociente de reacción, Qc, en las condiciones iniciales del sistema. La comparación del valor de Q_c con el correspondiente a K_c, permitirá establecer el sentido de la evolución del sistema.

Cálculo del valor de Q_c en las condiciones iniciales.

Para la reacción tal y como está escrita: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, el valor de Q_c se calcula con la expresión: $Q_c = \frac{[PCl_3]\cdot[Cl_2]}{[PCl_5]}$; la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

$[PCl_5] = \frac{0{,}1\ moles}{3{,}0\ L} = 0{,}033$ M; $[PCl_3] = \frac{0{,}2\ moles}{3{,}0\ L} = 0{,}067$ M; $[Cl_2] = \frac{0{,}2\ moles}{3{,}0\ L} = 0{,}067$ M.

Llevados estos valores de concentración a la expresión del cociente de reacción se obtiene su valor que se compara con el de la constante de equilibrio del sistema.

$Q_c = \frac{0{,}067^2\ M^2}{0{,}033\ M} = 0{,}136$ M. Al ser el valor del cociente de reacción superior al valor de la constante de equilibrio, es decir, $Q > K_c$, ello implica que el sistema evolucionará de forma espontánea en el sentido en el que disminuya el valor del cociente de reacción, es decir, en el sentido en el que aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de los productos de reacción. En resumen, el equilibrio se desplaza en el sentido inverso al que se encuentra escrita la reacción, hacia la izquierda.

b) Cambio en las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción.

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
Estado inicial:	0,033		0,067		0,067
Estado equilibrio:	0,033 + x		0,067 - x		0,067 - x

La expresión de la constante de equilibrio K_c es: $K_c = \frac{[PCl_3]\cdot[Cl_2]}{[PCl_5]}$, y sustituyendo valores, despejando la incógnita y resolviendo se obtiene el valor:

$9{,}0 \cdot 10^{-3} = \frac{[0{,}067 - x]\cdot[0{,}067 - x]}{[0{,}033 + x]}$; de donde, $9{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}033 + 9{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot x = x^2 + 0{,}067^2 - 2 \cdot 0{,}067 \cdot x$, que ordenada queda: $x^2 - 0{,}143 \cdot x + 0{,}0042 = 0$, que resuelta da las soluciones: $x_1 = 0{,}1015$ M y $x_2 = 0{,}0415$ M. Luego, $[PCl_3] = 0{,}067 - 0{,}0415 = 0{,}0255$ M.

Resultado: a) Izquierda; b) $[PCl_3] = 0{,}0255$ M.

PROBLEMA 2.- En 500 mL de una disolución acuosa saturada de sulfato de calcio, $CaSO_4$, a 25°C, hay 340 mg de $CaSO_4$ disuelto. Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad del $CaSO_4$ en agua a 25ºC.

DATOS: A_r (Ca) = 40 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u.

Solución:

El equilibrio de solubilidad del $CaSO_4$ es: $CaSO_4\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(ac) + SO_4^{2-}\,(ac)$.

Los moles de $CaSO_4$ disueltos son: 340 mg $\cdot \frac{1\ g}{1.000\ mg} \cdot \frac{1\ mol}{136\ g} = 0{,}0025$ moles de $CaSO_4$, que al encontrarse disueltos en un volumen de 0,5 L, presenta una concentración:

$[CaSO_4] = \frac{moles}{litros} = \frac{0{,}0025\ moles}{0{,}5\ L} = 0{,}005$ M, que es la solubilidad del sulfato de calcio en su disolución saturada, es decir, $[CaSO_4] = S$, siendo esta también la concentración de los correspondientes iones: $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$.

La constante del producto de solubilidad se obtiene de la expresión:

$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 = 0{,}005^2 = 0{,}000025 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: $K_{ps} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

PROBLEMA 3.- Calcula el pH de la disolución resultante de diluir 200 mL de una disolución acuosa de etilamina, $C_2H_5NH_2$, de concentración 0,1 M con agua hasta un volumen final de la disolución de 1 L.
DATO. $K_b(C_2H_5NH_2) = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

Los moles de etilamina contenidos en el volumen que se toma de su disolución inicial es: $n(C_2H_5NH_2) = M \cdot V = 0{,}1$ moles $\cdot L^{-1} \cdot 0{,}2$ L $= 0{,}02$ moles.

Al diluir con agua hasta 1 L la disolución inicial, la concentración de la nueva disolución es: $[C_2H_5NH_2] = \frac{moles}{Volumen} = \frac{0{,}02\ moles}{1\ L} = 0{,}02$ M

Llamando x a la concentración de etilamina que se ionizan, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

$$C_2H_5NH_2\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

Concentración en el equilibrio: $0{,}02 - x$ $\quad x \quad x$

Llevando estas concentraciones a la constante de basicidad y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se tiene el valor de $[OH^-]$:

$K_b = \frac{[C_2H_5NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} \Rightarrow 4{,}3 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}02 - x} \Rightarrow x^2 - 4{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot x - 8{,}6 \cdot 10^{-6} = 0$, siendo el valor de x: $x_1 = 0{,}0032$ M; x_2 = negativo.

Luego, el pH de la disolución es 14 – pOH = 14 – (– log 0,0032) = 14 – 2,49 = 11,51.

Resultado: pH = 11,51.

PROBLEMA 4.- La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en un agua oxigenada puede llevarse a cabo mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$2\ KMnO_4\ (ac) + 5\ H_2O_2\ (ac) + 3\ H_2SO_4(ac) \rightarrow 2\ MnSO_4\ (ac) + 5\ O_2\ (g) + 8\ H_2O\ (l) + K_2SO_4\ (ac)$

a) Enumera 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. Indica dónde se alojaría la disolución acuosa de permanganato potásico.

b) Se toman 0,5 mL de agua oxigenada y se diluyen con agua hasta un volumen final de 25 mL. La valoración exacta de esta disolución consume, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0,01 M. Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial, expresando el resultado en gramos de H_2O_2 por 100 mL disolución.
DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a)1. Bureta con soporte, aloja a la disolución de permanganato de potasio.
2. Erlenmeyer.
3. Pipeta aforada.
4. Probeta u otro material relevante

b) Los moles de $KMnO_4$ que reaccionan son:

$n(KMnO_4) = M \cdot V = 0{,}05$ moles $\cdot L^{-1} \cdot 0{,}015$ L $= 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ moles.

Al ser la estequiometría de la reacción 2 a 5, es decir, 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, ello indica que los moles de agua oxigenada en su disolución ha de ser: $n(H_2O_2) = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ moles $\cdot \frac{5}{2} = 3{,}75 \cdot 10^{-4}$ moles, a los que corresponden la masa:

$3{,}75 \cdot 10^{-4}$ moles de $H_2O_2 \cdot \frac{34\ g\ H_2O_2}{1\ mol\ H_2O_2} = 0{,}01275$ g H_2O_2.

La concentración de agua oxigenada en la disolución inicial en gramos por 100 mL de disolución es: 0,01275 g $H_2O_2 \cdot \frac{100\ mL\ disolución}{0{,}5\ mL\ disolución} = 2{,}55$ g de H_2O_2 en 100 mL de disolución.

Resultado: b) 2,55 g en 100 mL.

PROBLEMA 5.- En la realización de una volumetría ácido-base para determinar la concentración de ácido acético (CH_3COOH) en un vinagre comercial, empleando hidróxido de sodio (NaOH) como reactivo valorante, 20 mL del vinagre se diluyen con 50 mL de agua. La neutralización exacta de esta disolución consume 15 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 M.

a) Calcula la concentración de ácido acético en el vinagre comercial e indica donde colocaría la disolución acuosa de NaOH para realizar la valoración.

b) Propón, de forma razonada, cuál de los indicadores que aparecen recogidos en la siguiente tabla utilizaría para identificar el punto de equivalencia, indicando el cambio de color que se observaría, e indica el nombre del material en donde colocaría el indicador durante la realización de la valoración.

Indicador	Color (medio ácido)	Color (medio básico)	Intervalo. pH cambio color
Amarillo metilo	Rojo	Amarillo	2,0 – 4,0
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	4,0 – 5,6
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 –8,4

Solución:

a) La reacción de neutralización es: $NaOH + CH_3COOH \rightarrow NaCH_3COO + H_2O$, en la que su estequiometría es 1 a 1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que, determinando los moles de base consumidos en el punto de equivalencia, se conocen los de ácido en la disolución inicial.

Moles de base: $n(NaOH) = M \cdot V = 0{,}1\ mol \cdot L^{-1} \cdot 0{,}015\ L = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ moles.

Luego, la concentración del ácido CH_3COOH en la disolución inicial del vinagre es:

$$M = \frac{moles}{volumen} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-3}\ moles}{2 \cdot 10^{-2}\ L} = 7{,}5 \times 10^{-2}\ M.$$

b) En el punto de equivalencia se produce la neutralización exacta y se forma la sal NaCH3COO. De los dos iones en disolución procedentes de la disociación de la sal, solo el anión acetato, $CH3COO^-$, base conjugada relativamente fuerte del ácido débil acético, sufre hidrólisis según la ecuación: $CH3COO^- + H2O \rightleftharpoons CH3COOH + OH^-$, cuya producción de iones hidróxidos, OH^-, proporciona a la disolución un pH básico, es decir, un pH > 7.

El indicador más adecuado es el que cambia de color en medio básico, a pH mayor que 7, de amarillo (medio ácido) a rojo (medio básico), el rojo de fenol. Este indicador se añade al erlenmeyer durante la valoración.

Resultado: a) $[CH_3COOH] = 7{,}5 \times 10^{-2}$ M; b) Rojo de fenol.

CUESTIÓN 2.- a) Para el anión nitrito, NO_2^-, deduce la estructura de Lewis. Indica y dibuja la geometría molecular del compuesto, según la TRPECV, y los ángulos de enlace aproximados.

DATOS: N (Z = 7); O (Z = 8).

b) Escribe las configuraciones electrónicas, en estado fundamental, de los elementos X (Z = 35) e Y (Z = 17). Indica el bloque 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 negativo de la afinidad electrónica.

Solución:

a) Para deducir la estructura de Lewis hay que determinar los siguientes números:

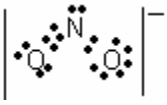
Número total de electrones de valencia, **n**, suponiendo que todos los átomos adquieren configuración de gas noble.

Número total de electrones de valencia, **v**, de los átomos de la especie química.

Número de electrones compartidos, **c**, obtenido al restar **n** y **v**.

Número de electrones libres o no compartidos, **s,** restando **c** de **v**.

A este anión, NO_2^-, (se suma un electrón al número **v**, por presentar la especie carga negativa)
n = 8 e^- (N) + 2 · 8 e^- (O) = 24 e^-; **v** = 5 e^- (N) + 2 · 6 e^- (O) + 1 e^- = 18 e^-;
c = **n** – **v** = 24 e^- – 18 e^- = 6 e^-; **s** = **v** – **c** = 18 e^- – 6 e^- = 12 e^-.
La estructura de Lewis que se deduce de los pares de electrones compartidos y libres es:



Según el método de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia, los pares de electrones compartidos y libres que rodean al átomo central, se orientan en el espacio alejándose entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. Dependiendo de la orientación adquirida, así es la geometría de la molécula o especie química.

De lo expuesto se deduce que la geometría del anión NO_2^- es angular, con ángulo algo menor de 120º, debido a la repulsión del par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno.

b) Configuraciones electrónicas, grupo y período:
X (Z = 35) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ grupo 17 Periodo: 4
Y (Z = 17) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ grupo 17 Periodo: 3
Valores relativos de la afinidad electrónica.

La afinidad electrónica es una propiedad periódica, que aumenta su valor negativo al avanzar en un período y subir en un grupo, por ir creciendo la carga nuclear efectiva. Los dos elementos se encuentran situados en el mismo grupo, por lo que, el de valor más negativo de la afinidad electrónica es el que se encuentra más arriba, el Y.

CUESTIÓN 4.- a) De los siguientes conjuntos de números cuánticos indica, justificando la respuesta, el que representa correctamente a un electrón en un átomo: i) (3, 3, 0, $\frac{1}{2}$); ii) (2, 1, –1, $\frac{1}{2}$).

b) Identifica y nombra los grupos funcionales presentes en los siguientes compuestos:
i) $CH_3–C(CH_3)=CH–CH_2–CH_2–CH_2–COOH$; ii) $CH_3–CO–CH_2–CHO$;
iii) $CH_3–CH_2–NH–CH_2–COO–CH_3$;

<u>Solución</u>:

a) i) Para el número cuántico principal n = 3, los posibles valores de l son 0, 1 y 2, por lo que, la combinación (3, 3, 0, $-\frac{1}{2}$) no es correcta y no representa a un electrón en un átomo, pues l no puede adquirir nunca el mismo valor de n.

ii) En este conjunto el valor de l es correcto, siendo los posibles valores de m_l –1, 0, 1, y los de $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Luego, este conjunto de números cuánticos es correcto y representa a un electrón en un átomo.

b) i) Grupo funcional COOH: ácido; Grupo funcional doble enlace: -eno;
ii) Grupo funcional CHO: aldehído; Grupo funcional -C-CO-C–: cetona;
iii) Grupo funcional –NH–: amina; Grupo funcional R – COO –: éster