UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JULIO 2016 / ENUNCIADOS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- A partir de los siguientes valores de las entalpías estándar de formación: ΔH^o_f [HF(g)] = – 268,5 kJ · mol^{-1}; ΔH^o_f[CF_4(g)] = – 680,0 kJ · mol^{-1} y ΔH^o_f[C_2H_4(g)] = 52,3 kJ · mol^{-1}:

a) Calcula la variación de entalpía estándar para la reacción de etileno, C_2H_4(g), con flúor, F_2(g), para formar tetrafluoruro de carbono, CF_4(g), y fluoruro de hidrógeno, HF(g).

b). Si quieres evitar la formación de tetrafluoruro de carbono, utilizaría temperaturas ¿altas o bajas? Justifica respuesta.

PROBLEMA 1.- Para la reacción química en equilibrio C(s) + CO_2 (g) ⇌ 2 CO (g), el valor de K_C a 1000 K es 1,9. En un recipiente de 3 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introduce un exceso de carbono y 25,0 g de CO_2 (g). La temperatura del recipiente se eleva hasta 1000 K.

a) Calcula la masa, en gramos, de CO (g) que se produce en el recipiente y los gramos de carbono que se consumen a 1000 K.

b) Calcula el valor de la constante K_p para la reacción en equilibrio a 1000 K.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Resultado: a) 12,21 g CO_2 y 5,23 g C; b) K_p = 155,8.

CUESTIÓN 2.- 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 3.- a) Indica el grupo de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos representados por las siguientes configuraciones electrónicas generales. Justifica la respuesta.

a1) [gas noble] ns^2 np^5; a2) [gas noble] ns^1; a3) [gas noble] ns^2 (n-1)d^{10} np^1; a4) [gas noble] ns^2 (n-1)d^2.

b). Se prepara una disolución reguladora de ácido acético, CH_3COOH, y de acetato de sodio, $NaCH_3COO$. Explica, de forma cualitativa, el funcionamiento de esta disolución en el control del pH cuando se añaden unas gotas de ácido nítrico a la disolución. Escribe la ecuación iónica de la reacción que se produce al añadir el ácido nítrico a la disolución reguladora.

CUESTIÓN 4.- a) Para la molécula CH_3OH, deduce la estructura de Lewis. Nombra y dibuja la geometría molecular alrededor de los átomos de carbono y de oxígeno.

DATOS: C (Z = 6); H (Z = 1); O (Z = 8).

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas correspondientes a cada uno de los siguientes compuestos: b1) 4-etil-2,3-dimetiloctano; b2) Metilpropilamina; b3) 3-pentanona; b4) 1,1-dicloro-1-buteno.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- La neutralización exacta de 20 mL de una disolución acuosa de ácido acético, (CH_3COOH), de concentración desconocida, necesitó 10 mL de disolución acuosa de NaOH 0,5 M. Calcula el volumen, en mL, de la disolución inicial de ácido acético que se necesita para preparar, por dilución con agua, 500 mL de una disolución acuosa de este ácido de pH = 3,7.

DATO: Ka(CH3COOH) = 1,8 · 10^{-5}.

Resultado: V = 4,8 mL.

PROBLEMA 2.- Las disoluciones acuosas ácidas de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, son de color naranja. Cuando se añade peróxido de hidrógeno, H_2O_2, a una disolución de dicromato de potasio en medio ácido clorhídrico, HCl, se observa el desprendimiento gaseoso de oxígeno, un cambio de color en la disolución y la formación de Cr^{3+} (ac).

a) Escribe la ecuación química ajustada, en forma iónica y molecular, que representa la reacción química que se produce en la disolución. Indica el agente oxidante y el agente reductor.

b) Calcula el volumen de disolución acuosa 0,25 M de peróxido de hidrógeno necesario para que reaccione todo el dicromato de potasio contenido en 0,5 L de una disolución acuosa 0,7 M de la sal.

Resultado: b) 4,2 L.

CUESTIÓN 1.- Dibuja un esquema del dispositivo experimental que permite medir la conductividad del I2(s) e indica el material de laboratorio que se utiliza.

CUESTIÓN 2.- a). Escribe los valores numéricos de los números cuánticos **n** y **l** que corresponden a los electrones que se encuentran en los siguientes orbitales: a1) 3p; a2) 2s; a3) 4f; a4) 5d.

b) Indica el signo, positivo o negativo, de la variación de entropía del sistema en los siguientes procesos: b1) fusión de un sólido; b2) licuación de un gas; b3) evaporación de un líquido; b4) sublimación de un sólido. Justifica la respuesta.

CUESTIÓN 3.- a) Para la reacción química en equilibrio: $2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ SO_3\ (g)\ \Delta H < 0$, indica y justifica cómo afectan al valor de las concentraciones de las sustancias en el equilibrio los siguientes cambios: a1) disminución del volumen del recipiente a temperatura constante; a2) aumento de la temperatura manteniendo el volumen constante.

b) Los puntos normales de ebullición del metanol (CH_3OH, masa molecular = 32 g/mol) y del etano (C_2H_6), masa molecular = 30 g/mol) son 64,7 ºC y – 89 ºC, respectivamente. Justifica la diferencia entre los dos valores de los puntos normales de ebullición.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- A partir de los siguientes valores de las entalpías estándar de formación: ΔH^o_f [HF(g)] = – 268,5 kJ · mol^{-1}; ΔH^o_f[CF_4(g)] = – 680,0 kJ · mol^{-1} y ΔH^o_f[C_2H_4(g)] = 52,3 kJ · mol^{-1}:

a) Calcula la variación de entalpía estándar para la reacción de etileno, C_2H_4(g), con flúor, F_2(g), para formar tetrafluoruro de carbono, CF_4(g), y fluoruro de hidrógeno, HF(g).

b). Si quieres evitar la formación de tetrafluoruro de carbono, utilizaría temperaturas ¿altas o bajas? Justifica respuesta.

Solución:

a) la ecuación química que corresponde a la reacción es:

$C_2H_4(g) + 6\ F_2(g) \rightarrow 2\ CF_4\ (g) + 4\ HF\ (g)$.

La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$\Delta H^o_r = \Sigma a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos} = 2 \cdot \Delta H^o_f\,[CF_4)\ (g)] + 4 \cdot \Delta H^o_f\,[HF)\ (g)] - \Delta H^o_f\,[C_2H_4(g)] = 2 \cdot$ –680,0 kJ · mol^{-1} + 4 · (– 268,5) kJ · mol^{-1} – 52,3 kJ · mol^{-1} = – 2.486,3 kJ · mol^{-1}.

b) Al disminuir en la reacción el número de moles gaseosos, ello pone de manifiesto que ha habido un reordenamiento molecular, es decir, la variación de la entropía del sistema es menor que cero, $\Delta S < 0$.

Una reacción no es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es mayor que cero, es decir, cuando $\Delta G > 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, cuando las variaciones de entalpía y entropía son menores que cero, $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, solo a altas temperaturas se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es menor que el valor absoluto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y en estas condiciones la reacción no es espontánea y se evita la formación del tetrafluoruro de carbono.

PROBLEMA 1.- Para la reacción química en equilibrio C(s) + CO_2 (g) ⇌ 2 CO (g), el valor de K_C a 1000 K es 1,9. En un recipiente de 3 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introduce un exceso de carbono y 25,0 g de CO_2 (g). La temperatura del recipiente se eleva hasta 1000 K.

a) Calcula la masa, en gramos, de CO (g) que se produce en el recipiente y los gramos de carbono que se consumen a 1000 K.

b) Calcula el valor de la constante K_p para la reacción en equilibrio a 1000 K.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) Suponiendo que se introducen n moles de C (s) junto con los $\frac{25{,}0\ g}{44\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}57$ moles de CO_2 (g), y son x los moles de cada uno de ellos que reaccionan, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

	C(s)	+ CO_2 (g)	⇌ 2 CO (g),
Moles al inicio:	n	0,57	0
Moles en el equilibrio:	n – x	0,57 – x	2 · x.

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

[C] $= \frac{n-x}{3}$ M: [CO_2] $= \frac{0{,}57-x}{3}$ M; [CO] $= \frac{2 \cdot x}{3}$ M, y llevándolas a la constante de equilibrio, excepto la del sólido que no interviene en la constante de equilibrio, K_c, y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se tiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \Rightarrow 1{,}9 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{3}\right)^2}{\frac{0{,}57-x}{3}} = \frac{4 \cdot x^2}{3 \cdot (0{,}57-x)} \Rightarrow 4 \cdot x^2 + 5{,}7 \cdot x - 3{,}25 = 0$$

, la resolución da dos valores de x, uno negativo que no tiene sentido, y la solución válida x = 0,436, siendo los moles de CO en el equilibrio, a los que corresponden la masa 0,436 moles · 28 g · mol^{-1} = 12,21 g. De carbono se han consumido 0,436 moles a los que corresponden la masa 0,436 moles · 12 g · mol^{-1} = 5,23 g.

b) De la relación entre las constantes de equilibrio, siendo $\Delta n = 2 - 1 =$, se obtiene el valor de K_p: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 280$ moles $\cdot L^{-1} \cdot (0{,}082$ atm $\cdot$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1.000$ K$)^1 = 155{,}8$.

Resultado: a) 12,21 g CO_2 y 5,23 g C; b) K_p = 155,8.

CUESTIÓN 3.- a) Indica el grupo de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos representados por las siguientes configuraciones electrónicas generales. Justifica la respuesta.

a1) [gas noble] $ns^2\ np^5$; a2) [gas noble] ns^1; a3) [gas noble] $ns^2\ (n\text{-}1)d^{10}\ np^1$; a4) [gas noble] $ns^2\ (n\text{-}1)d^2$.

b). Se prepara una disolución reguladora de ácido acético, CH_3COOH, y de acetato de sodio, $NaCH_3COO$. Explica, de forma cualitativa, el funcionamiento de esta disolución en el control del pH cuando se añaden unas gotas de ácido nítrico a la disolución. Escribe la ecuación iónica de la reacción que se produce al añadir el ácido nítrico a la disolución reguladora.

Solución:

a) La tabla periódica la componen 18 grupos, todos relacionados con la configuración electrónica de la capa de valencia de sus elementos. Los dos primeros corresponden a los electrones situados en los orbitales ns; los 10 siguientes a los ubicados el los orbitales (n – 1)d, y los siguientes 6 a los electrones de los orbitales np. Luego, el elemento con configuración [gas noble] $ns^2\ np^5$ se encuentra situado en el grupo 17; el de configuración [gas noble] ns^1 en el grupo 1; en el grupo 13 el de configuración $ns^2\ (n\text{-}1)d^{10}\ np^1$; y en el grupo 4 el de configuración $ns^2\ (n\text{-}1)d^2$.

b) En la disolución reguladora, el ácido acético apenas se encuentra disociado debido a que la presencia del ión común acetato, hace que el equilibrio de ionización se encuentre muy desplazado hacia el ácido, siendo muy escasa la concentración de iones oxonios, $[H_3O^+]$, en la disolución.

La adición de una pequeña cantidad de ácido nítrico, muy fuerte, la concentración de iones oxonios, $[H_3O^+]$, crece desplazando el equilibrio en el sentido de la formación del ácido acético, para así disminuir la concentración de los iones oxonios, luego su concentración apenas varía y, en consecuencia, el pH de la disolución no sufre un cambio significativo.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- La neutralización exacta de 20 mL de una disolución acuosa de ácido acético, (CH_3COOH), de concentración desconocida, necesitó 10 mL de disolución acuosa de NaOH 0,5 M. Calcula el volumen, en mL, de la disolución inicial de ácido acético que se necesita para preparar, por dilución con agua, 500 mL de una disolución acuosa de este ácido de pH = 3,7.
DATO: Ka(CH3COOH) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización del ácido CH_3COOH con NaOH es: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$, en la que su estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base.

Luego, si se consumen 10 mL de disolución básica, los moles empleados son:

n(NaOH) = M $\cdot$ V = 0,5 moles $\cdot L^{-1} \cdot$ 0,010 L = 0,005 moles, que son los que se encuentran en los 20 mL de disolución del ácido acético, siendo su concentración: $[CH_3COOH] = \dfrac{0{,}005\ moles}{0{,}020\ L} = 0{,}25$ M.

Si el pH de la nueva disolución a de ser 3,7, su concentración de iones oxonios, H_3O^+ a de ser: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,7} = 10^{0,3} \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-4}$ M.

Llamando Ca a la concentración inicial de ácido acético, la concentración de las especies en el equilibrio es:

	CH_3COOH (aq) +	H_2O (l) $\leftrightarrows$	CH_3COO^- (aq) +	H_3O^+ (aq)
Concentraciones en equilibrio:	$Ca - 2 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Llevando a la constante ácida, K_a, del ácido estas concentraciones y operando, sale para Ca:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}8\cdot 10^{-5} = \frac{(2\cdot 10^{-4})^2}{Ca - 2\cdot 10^{-4}} \Rightarrow Ca = \frac{4\cdot 10^{-8} + 1{,}8\cdot 2\cdot 10^{-9}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = 0{,}0024\ M.$$

Los moles de ácido contenidos en los 500 mL de disolución son:

n = M · V = 0,0024 moles · L^{-1} · 0,5 L = 0,0012 moles, que son los que contenían el volumen de ácido a diluir, cuyo valor es: V = $\frac{0{,}0012\ moles}{0{,}25\ moles\cdot L^{-1}}$ = 0,0048 L = 4,8 mL.

Resultado: V = 4,8 mL.

PROBLEMA 2.- Las disoluciones acuosas ácidas de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, son de color naranja. Cuando se añade peróxido de hidrógeno, H_2O_2, a una disolución de dicromato de potasio en medio ácido clorhídrico, HCl, se observa el desprendimiento gaseoso de oxígeno, un cambio de color en la disolución y la formación de Cr^{3+} (ac).

a) Escribe la ecuación química ajustada, en forma iónica y molecular, que representa la reacción química que se produce en la disolución. Indica el agente oxidante y el agente reductor.

b) Calcula el volumen de disolución acuosa 0,25 M de peróxido de hidrógeno necesario para que reaccione todo el dicromato de potasio contenido en 0,5 L de una disolución acuosa 0,7 M de la sal.

Solución:

a) La ecuación molecular de la reacción es:

$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + O_2 + H_2O$

Las semirreacciones de oxido–reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:

Semirreacción de oxidación: $H_2O_2 - 2\ e^- \rightarrow O_2 + 2\ H^+$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 3 para eliminar los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, quedando la ecuación iónica ajustada:

Semirreacción de oxidación: $3\ H_2O_2 - 6\ e^- \rightarrow 3\ O_2 + 6\ H^+$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O_2 + 8\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ O_2 + 7\ H_2O$

y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:

$K_2Cr_2O_7 + 3\ H_2O_2 + 8\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 2\ KCl + 3\ O_2 + 7\ H_2O$ (ecuación ajustada)

b) Los moles de dicromato que se gastan en la reacción son:

n ($K_2Cr_2O_7$) = M · V = 0,7 moles · L^{-1} · 0,5 L = 0,35 moles, y por ser la estequiometría de la reacción 1 a 3, es decir, 1 molde dicromato reacciona con 3 moles de agua oxigenada, multiplicando los moles de dicromato por la relación molar (estequiométrica) 1 a 3, se tienen los moles de agua oxigenada que han reaccionado, y de ellos se determina el volumen de disolución en el que se encuentra disuelta.

0,35 moles $K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{3\ moles\ H_2O_2}{1\ mol\ K_2Cr_2O_7}$ = 1,05 moles de H_2O_2, que se encuentran disueltos en el volumen de disolución: V = $\frac{moles}{M} = \frac{1{,}05\ moles}{0{,}25\ moles\cdot L^{-1}}$ = 4,2 L.

Resultado: b) 4,2 L.

CUESTIÓN 3.- a) Para la reacción química en equilibrio: 2 SO_2 (g) + O_2 (g) ⇌ 2 SO_3 (g) ΔH < 0, indica y justifica cómo afectan al valor de las concentraciones de las sustancias en el equilibrio los siguientes cambios: a1) disminución del volumen del recipiente a temperatura constante; a2) aumento de la temperatura manteniendo el volumen constante.

b) Los puntos normales de ebullición del metanol (CH_3OH, masa molecular = 32 g/mol) y del etano (C_2H_6), masa molecular = 30 g/mol) son 64,7 ºC y – 89 ºC, respectivamente. Justifica la diferencia entre los dos valores de los puntos normales de ebullición.

Solución:

a1) La reducción del volumen del reactor produce un incremento en la concentración molar de los gases, aumento del número de moléculas por unidad de volumen, y ésta perturbación del equilibrio hace que el sistema lo restablezca provocando la reacción entre moléculas gaseosas SO_2 y O_2 para formar SO_3 y así disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. El sistema se desplaza hacia la derecha.

. También se explica admitiendo que la reducción del volumen provoca un incremento de la presión, por lo que, el sistema restablece el equilibrio alterado desplazándolo en el sentido donde hay un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

a2) Si se aumenta la temperatura se suministra calor al sistema, el cuál tiende a absorberlo para así restablecer el equilibrio alterado. Ello implica que la reacción se produzca en su sentido endotérmico, hacia la izquierda.