CiUG COMISIÓN INTERUNIVERSITARIA DE GALICIA	**PAU**	**Código: 27**
	XUÑO 2013	

QUÍMICA

Calificación: El alumno elegirá UNA de las dos opciones. Cada pregunta se calificará con 2 puntos.

OPCIÓN A

1. Indique razonadamente si son verdaderas o falsas las afirmaciones siguientes:
1.1. En disolución acuosa, a 25 ℃, los iones Fe^{3+} oxidan a los iones I^- a I_2 mientras se reducen a Fe^{2+}.
1.2. La molécula de agua presenta geometría lineal.
Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ V; $E^o(I_2/I^-) = +0{,}53$ V.

2. Para la siguiente reacción: $2\ NaHCO_3(s) \rightleftarrows 2\ Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$, $\Delta H < 0$.
2.1. Escriba la expresión para la constante de equilibrio K_p en función de las presiones parciales.
2.2. Razone como afecta al equilibrio un aumento de temperatura.

3. El calor que se desprende en el proceso de obtención de un mol de benceno líquido a partir de etino gas mediante la reacción: $3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ es de −631 kJ. Calcule:
3.1 La entalpía estándar de combustión del $C_6H_6(l)$ sabiendo que la entalpía estándar de combustión del $C_2H_2(g)$ es $-1302\ kJ\cdot mol^{-1}$.
3.2. El volumen de etino, medido a 25 ℃ y 15 atm (1519,5 kPa), necesario para obtener 0,25 L de benceno. Datos: $R = 0{,}082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = 8{,}31\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ y densidad del benceno $950\ g\cdot L^{-1}$.

4. Una disolución acuosa de ácido fluorhídrico $2{,}5\cdot 10^{-3}$ M está disociada en un 40 %. Calcule:
4.1. La constante de acidez.
4.2. El pH y la concentración de iones hidroxilo $[OH^-]$ de la disolución.

5. Se dispone en el laboratorio de una disolución 0,1 M de KCl a partir de la cual se desea preparar una disolución $2{,}0\cdot 10^{-3}$ M de esta sal.
5.1. Calcule el volumen de la primera disolución que se necesita para preparar 250 mL de la segunda.
5.2. Indique el material que se debe utilizar así como el procedimiento a seguir en el laboratorio para preparar la segunda disolución.

OPCIÓN B

1. Los números atómicos del oxígeno, del flúor y del sodio son 8, 9 y 11, respectivamente. Razone:
1.1. Cuál de los tres elementos tendrá un radio atómico mayor.
1.2. Si el radio del ion fluoruro será mayor o menor que el radio atómico del flúor.

2. Dados los compuestos: $CH_3CH_2COOCH_3$ CH_3OCH_3 $CHBr{=}CHBr$
2.1. Nómbrelos e identifique la función que presenta cada uno.
2.2. Razone si presentan isomería cis-trans.

3. El producto de solubilidad, a 25 ℃, del PbI_2 es $9{,}6\cdot 10^{-9}$.
3.1. Calcule la solubilidad de la sal.
3.2. Calcule la solubilidad del PbI_2 en una disolución 0,01 M de CaI_2, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.

4. 100 mL de una disolución acuosa de cloruro de hierro(II) se hacen reaccionar, en medio ácido, con una disolución 0,35 M de $K_2Cr_2O_7$ siendo necesarios 64,4 mL de esta última para completar la oxidación. En la reacción el hierro(II) se oxida a hierro(III) y el ion $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce a cromo(III).
4.1. Ajuste la ecuación iónica de la reacción por el método del ion-electrón.
4.2. Calcule la molaridad de la disolución de cloruro de hierro(II).

5. Para calcular en el laboratorio la entalpía de disolución del NaOH(s) se disuelven 2,0 g de NaOH en 500 mL de agua en un calorímetro que tiene un equivalente en agua de 15 g, produciéndose un aumento de temperatura de 1,0 ℃
5.1. Explique detalladamente el material y procedimiento empleados.

5.2. ¿Cuál es la entalpía de disolución del NaOH?
Datos: Calor específico(agua) ≈ Calor específico(disolución) = 4,18 J/(g·℃) Densidad del agua: 1 g/mL

Soluciones

OPCIÓN A

1. Indica razonadamente si son verdaderas o falsas las afirmaciones siguientes:
   a) En disolución acuosa, a 25 ℃, los iones Fe^{3+} oxidan a los iones I^- a I_2 mientras se reducen a Fe^{2+}.
   b) La molécula de agua presenta geometría lineal.
   Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ V; $E^o(I_2/I^-) = +0{,}53$ V. *(P.A.U. Jun. 13)*

Solución:

a) Verdadera.
La condición para que una reacción química sea espontánea es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa. La relación matemática entre la energía libre de Gibbs y el potencial electroquímico es:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

ΔG es la variación de energía libre de Gibbs, n es el número de electrones intercambiados por cada mol de especie reducida u oxidada, F (1 Faraday) es la carga de un mol de electrones y E es el potencial electroquímico del proceso.
Como ΔG y E son de signos opuestos, la condición para que una reacción sea espontánea es que el potencial electroquímico sea positivo: $E > 0$.
Las reacciones que podrían suceder son

Reducción	$2\ Fe^{3+} + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Fe^{2+}$	$E^\circ = +0{,}77$ V
Oxidación:	$2\ I^-$	$\longrightarrow I_2 + 2\ e^-$	$E^\circ = -0{,}53$ V
Reacción global:	$2\ Fe^{3+} + 2\ I^-$	$\longrightarrow I_2 + 2\ Fe^{2+}$	$E^\circ = +0{,}24$ V

Como tiene un potencial positivo, la reacción es espontánea.
Se oxida el ion yoduro y se reduce el ion Fe^{3+} a ion Fe^{2+}.

Aunque para ajustar la reacción iónica hay que multiplicar cada semirreacción por un coeficiente, el potencial vale lo mismo, puesto que lo que cambia es la energía libre de Gibbs. Como por ejemplo, para la reducción del ion hierro(III) a ion hierro(II)

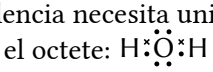
	$Fe^{3+} + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}$	$E^\circ = +0{,}77$ V	$\Delta G^\circ = -F\,E^\circ = -0{,}77$ F [J]
Multiplicando por 2 queda	$2\ Fe^{3+} + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Fe^{2+}$		$\Delta G^{\circ\prime} = 2\ \Delta G^\circ = -1{,}54$ F [J]

Pero la ecuación $\Delta G = -n\,F\,E$, queda ahora $\Delta G^{\circ\prime} = -2\,F\,E^{\circ\prime}$ (se intercambian 2 electrones). Despejando $E^{\circ\prime}$

$$E^{\circ\prime} = \frac{-1{,}54\,F[J]}{-2\,F[C]} = 0{,}77\ V$$

Solución:

b) Falsa. La molécula de agua es triangular con un ángulo de 104,5°.

La teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia es la que da una justificación más sencilla de los ángulos de enlace. Supone que los electrones de valencia, junto con los de los átomos que forman enlace con él, rodean a un átomo formando parejas, en las que la repulsión entre los electrones de cada pareja es pequeña, debido la que tienen spin contrario, y solo hay que tener en cuenta la repulsión electrostática clásica entre los pares enlazantes (excepto los π) y entre éstos y los pares no enlazantes, de forma que se dispongan lo más alejados posible. Una repulsión de dos pares da una disposición lineal con ángulos de 180°, tres pares dan una triangular con ángulos de 120° y cuatro pares se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con ángulos de 109,5°.
La configuración electrónica del oxígeno en estado fundamental es: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p_x)^2\ (2p_y)^1\ (2p_z)^1$.
El oxígeno, con seis electrones de valencia necesita unirse a dos átomos de hidrógeno (cada uno con un electrón de valencia) para completar el octete: 

Este octete está formado por dos pares de enlace y otros dos pares no enlazantes. Los cuatro pares se repelen hasta separarse en ángulos de 109,5°.
Pero el ángulo medido para el oxígeno es de 105°. La teoría de repulsión de pares lo explica porque los dos pares no enlazantes del oxígeno se encuentran más cerca de él que los de enlace (puesto que no hay ningún átomo al otro lado del enlace que tire de ellos) y repelerá con más fuerza (usando la ley de Coulomb) a los otros dos pares enlazantes que se acercarán a ángulos algo menores que el de 109,5°, en este caso a 104,5°.

2. Para la siguiente reacción: $2\ NaHCO_3(s) \rightleftarrows 2\ Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$, $\Delta H < 0$
   a) Escribe la expresión para la constante de equilibrio K_p en función de las presiones parciales.
   b) Razona como afecta al equilibrio un aumento de temperatura.

(P.A.U. Jun. 13)

Solución:

a) La constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:

$$K_p = p(CO_2(g)) \cdot p(H_2O(g))$$

ya que los sólidos no ejercen presión.

b) La constante de equilibrio varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Si $T_2 > T_1$:

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

Para una reacción exotérmica ($\Delta H° < 0$):

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{-\cdot(-)}{+}\cdot(-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura, y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. A una temperatura mayor se alcanza un nuevo estado de equilibrio con menor cantidad de CO_2 y H_2O en fase gas.

3. El calor que se desprende en el proceso de obtención de un mol de benceno líquido a partir de etino gas mediante la reacción: $3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ es de −631 kJ. Calcula:
   a) La entalpía estándar de combustión del $C_6H_6(l)$ sabiendo que la entalpía estándar de combustión del $C_2H_2(g)$ es −1302 kJ·mol⁻¹.
   b) El volumen de etino, medido a 25 ℃ y 15 atm (1519,5 kPa), necesario para obtener 0,25 L de benceno.

   Datos: R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹; densidad del benceno: 950 g·L⁻¹. *(P.A.U. Jun. 13)*
   Rta.: a) $\Delta H_c° = -3\ 275$ kJ/mol; b) $V = 14{,}9$ dm³ C_2H_2.

Datos	***Cifras significativas: 4***
$3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$	$\Delta H_1° = -631{,}0$ kJ/mol
$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(g)$	$\Delta H_c°(C_2H_2) = -1\ 302$ kJ/mol
Volumen de benceno líquido	$V(C_6H_6) = 0{,}2500$ dm³
Densidad del benceno líquido	$\rho(C_6H_6) = 950{,}0$ g/dm³
Condiciones gas etino: Temperatura	$T = 25{,}00$ ℃ = 298,2 K
Presión	$p = 15{,}00$ atm = 1520 kPa
Constante de los gases ideales	$R = 8{,}31$ J·K⁻¹·mol⁻¹

Datos	***Cifras significativas: 4***
Masa molar: C_6H_6	$M(C_6H_6)$ = 78,11 g/mol
Incógnitas	
Entalpía de combustión del benceno	$\Delta H_c°$
Volumen de etino necesario para obtener 0,25 dm³ de benceno	$V(C_2H_2)$
Otros símbolos	
Cantidad de sustancia (número de moles)	n
Ecuaciones	
Ley de Hess	$\Delta H° = \Delta H°(\text{prod.}) - \Delta H°(\text{react.})$
Ecuación de estado de los gases ideales	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Solución:

a) Ecuación de combustión del benceno:

$$C_6H_6(l) + 15/2\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \quad \Delta H_c°$$

Como la entalpía es una función de estado, es independiente del camino.
La ecuación de combustión del benceno se puede obtener por combinación lineal de las ecuaciones:

$C_2H_2(g) + 5/2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(g)$ $\quad \Delta H_{c1}° = -1\ 302$ kJ/mol
$3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ $\quad \Delta H_1° = -631{,}0$ kJ/mol

Multiplicando la primera ecuación por 3 y multiplicando la segunda por −1 y sumando queda:

$3\ C_2H_2(g) + 15/2\ O_2(g)$	$= 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$	$3 \cdot \Delta H_{c1}° = -3\ 906$ kJ/mol
$-3\ C_2H_2(g)$	$= -C_6H_6(l)$	$-\Delta H_1° = 631{,}0$ kJ/mol
$C_6H_6(l) + 15/2\ O_2(g)$	$= 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$	$\Delta H_c° = -3\ 275$ kJ/mol

b)

$$n(C_6H_6) = 0{,}250\ 0\text{dm}^3\ C_6H_6 \frac{950{,}0\ \text{g}\ C_6H_6}{1\ \text{dm}^3\ C_6H_6} \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_6}{78{,}11\ \text{g}\ C_6H_6} = 3{,}040\ \text{mol}\ C_6H_6$$

$$n(C_2H_2) = 3{,}040\ \text{mol}\ C_6H_6 \cdot \frac{3\ \text{mol}\ C_2H_2}{1\ \text{mol}\ C_6H_6} = 9{,}121\ \text{mol}\ C_2H_2$$

Volumen que ocupará a 25 ℃ y 1520 kPa, suponiendo comportamiento ideal para el C_2H_2

$$V(C_2H_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{9{,}121\ \text{mol}\ C_2H_2 \cdot 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 298{,}2\ \text{K}}{1{,}520 \cdot 10^6\ \text{Pa}} = 0{,}014\ 9\text{m}^3 = 14{,}9\ \text{dm}^3\ C_2H_2$$

4. Una disolución acuosa de ácido fluorhídrico de concentración $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ está disociada en un 40 %. Calcula:
   a) La constante de acidez.
   b) El pH y la concentración de iones hidroxilo $[OH^-]$ de la disolución.

(P.A.U. Jun. 13)

Rta.: a) $K_a = 6{,}67 \cdot 10^{-4}$; b) pH = 3,0; $[OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-11}$ mol/dm³.

Datos	***Cifras significativas: 3***
Concentración de la disolución de ácido fluorhídrico	$[HF]_0 = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³
Grado de ionización del HF en la disolución	α = 40,0 % = 0,400
Producto iónico del agua	$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$
Incógnitas	
Constante de acidez del HF	K_a
pH de la disolución	pH

Incógnitas

Concentración de los iones hidróxido en el equilibrio	$[OH^-]_e$

Otros símbolos

Disolución	D
Concentración (mol/dm³) de ácido débil que se disocia	x
Cantidad de la sustancia X	n(X)
Cantidad disociada	n_d
Cantidad inicial	n_0
Concentración de la sustancia X	[X]

Ecuaciones

Constante de acidez del ácido: $H_aA(aq) \rightleftharpoons a\,H^+(aq) + A^{a-}(aq)$	$K_a = \frac{[H^+]_e^a \cdot [A^{a-}]_e}{[H_aA]_e}$
pH	$pH = -\log[H^+]$
pOH	$pOH = -\log[OH^-]$
Producto iónico del agua	$pH + pOH = 14$
Grado de disociación	$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{[s]_d}{[s]_0}$

Solución:

a) Como el ácido fluorhídrico es un ácido débil, se disocia parcialmente en agua según la ecuación:

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

El grado de disociación α es:

$$\alpha = \frac{[HF]_d}{[HF]_0}$$

Del grado de ionización se calcula la concentración de ácido fluorhídrico disociado:

$$[HF]_d = \alpha \cdot [HF]_0 = 0{,}400 \cdot 2{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3 = 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3$$

por lo que la concentración del ácido fluorhídrico en el equilibrio es:

$$[HF]_e = [HF]_0 - [HF]_d = 2{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3 - 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3 = 1{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3$$

De la estequiometría de la disociación, la concentración de iones hidrógeno y la de iones fluoruro es igual a la de ácido fluorhídrico disociado.

$$[H^+]_e = [F^-]_e = [HF]_d = 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio K_a es:

$$K_a = \frac{[H^+]_e \cdot [F^-]_e}{[HF]_e} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3}}{1{,}50 \cdot 10^{-3}} = 6{,}67 \cdot 10^{-4}$$

b) El pH valdrá:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1{,}00 \cdot 10^{-3}) = 3{,}0$$

La concentración de iones hidróxido se calcula a partir del producto iónico del agua:

$$[OH^-]_e = \frac{K_w}{[H^+]_e} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{1{,}00 \cdot 10^{-3}} = 1{,}00 \cdot 10^{-11}\ \text{mol/dm}^3$$

Análisis: Este pH es consistente con el esperado. Si el ácido fluorhídrico fuera un ácido fuerte, el pH de una disolución $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ *sería pH ≈* $-\log 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 2{,}6$. *Un ácido débil tendrá un pH menos ácido, más próximo a* 7.

5. Se dispone en el laboratorio de una disolución 0,1 M de KCl a partir de la cual se desea preparar una disolución de concentración $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³ de esta sal.
   a) Calcula el volumen de la primera disolución que se necesita para preparar 250 cm³ de la segunda.
   b) Indica el material que se debe utilizar así como el procedimiento a seguir en el laboratorio para preparar la segunda disolución.

(P.A.U. Jun. 13)

Rta.: V = 5,0 cm³.

Solución:

Cálculos: En 250 cm³ (= 0,250 dm³) de disolución de KCl de concentración $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³ hay

$$n(\text{KCl}) = 0{,}250\ \text{dm}^3\ \text{D} \cdot 2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol KCl / dm}^3\ \text{D} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol KCl}$$

que deben estar contenidos en el volumen V de disolución inicial que hay que medir.

$$V = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol KCl}\ \frac{1\ \text{dm}^3\ \text{D}}{0{,}10\ \text{mol KCl}} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ \text{dm}^3 = 5{,}0\ \text{cm}^3\ \text{D}\ \ \text{(disolución de KCl inicial)}$$

No podemos aceptar las cifras significativas de la concentración de la disolución inicial 0,1 mol/dm³ (se entiende que es 0,1 ± 0,1 mol/dm³, o sea, con un error del 100 %), Si suponemos dos cifras significativas en el dato (0,10 mol/dm³), la concentración no es demasiado exacta y se utilizaría material de medida no demasiado preciso.

Procedimiento para concentración aproximada: Se miden 5 cm³ de disolución de KCl de concentración 0,10 mol/dm³ en una pipeta graduada de 10 cm³, aspirando con una pera de goma o un aspirador, (¡nunca con la boca!). Se vierten en otra probeta de 250 cm³ y se completa con agua hasta los 250 cm³, procurando que el menisco del líquido en ambos casos esté enrasado con la línea de medición. El contenido se pasa a un frasco con tapa, se tapa, se voltea varias veces y se etiqueta: KCl $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³ y la fecha.

Material: Pipeta graduada de 10 cm³ (1) con pera de goma o aspirador, probeta de 250 cm³ (1), frasco con tapa y etiquetas.

Si, por otro lado, suponemos que los datos son más precisos de lo que parecen, para preparar una disolución de concentración $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³ el material sería de más precisión y el procedimiento sería otro.
Procedimiento para concentración exacta: Con una pipeta de 10 cm³, aspirando con una pera de goma o un aspirador, (¡nunca con la boca!), se miden 5,0 cm³. Se vacía la pipeta en un matraz aforado de 250 cm³ con agua hasta la mitad. Se añade agua al matraz aforado hasta cerca de la marca de enrase. Las últimas gotas se añaden con un cuentagotas hasta que la parte inferior del menisco esté a la altura de la marca de enrase el matraz aforado. Se tapa el matraz aforado y se voltea varias veces para homogeneizar. El contenido se pasa a un frasco y se etiqueta: $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³ y la fecha.

Material: Pipeta graduada de 10 cm³ con pera de goma o aspirador (1), matraz aforado de 100 cm³ (1), cuentagotas, frasco con tapa y etiquetas.

OPCIÓN B

1. Los números atómicos del oxígeno, del flúor y del sodio son 8, 9 y 11, respectivamente. Razona:
   a) Cuál de los tres elementos tendrá un radio atómico mayor.
   b) Si el radio del ion fluoruro será mayor o menor que el radio atómico del flúor.

(P.A.U. Jun. 13)

Solución:

a) El radio atómico de un elemento se define como la mitad de la distancia internuclear en la molécula diatómica (si forma moléculas diatómicas) o de la distancia entre dos átomos en la estructura cristalina.
Las configuraciones electrónicas de los elementos son:

O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
El radio atómico aumenta con el número de niveles ocupados. Como el sodio tiene un nivel más que los otros, el radio mayor será el del Na.

b) El ion fluoruro tiene un electrón más que el átomo de flúor, por lo que la repulsión entre los electrones será mayor y se alejarán más del núcleo. El radio del ion fluoruro será mayor que el del átomo de flúor.

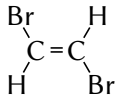
2. Dados los compuestos: $CH_3CH_2COOCH_3$ CH_3OCH_3 CHBr=CHBr
   a) Nómbralos e identifica la función que presenta cada uno.
   b) Razona si presentan isomería cis-trans.

(P.A.U. Jun. 13)

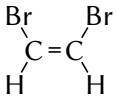
Solución:

		Nombre	Función	Isomería *cis-trans.*
a.1)	CH_3-CH_2-COO-CH_3	propanoato de metilo	éster	no
a.2)	CH_3-O-CH_3	dimetiléter	éter	no
a.3	CHBr=CHBr	1,2-dibromoeteno	derivado halogenado de un alqueno	sí

b) Un compuesto tendrá isomería geométrica (*cis-trans*), si tiene al menos un doble enlace en el que los grupos unidos a cada carbono del doble enlace sean distintos.
Solo el 1,2-dibromoeteno tiene doble enlace y cada carbono está unido a dos grupos distintos: hidrógeno (-H) y bromo (-Br). Existen dos isómeros geométricos, que se pueden llamar *cis* y *trans* o *Z* y *E*.



(*E*)-1,2-Dibromoeteno
trans–1,2-Dibromoeteno



(*Z*)-1,2-Dibromoeteno
cis–1,2-Dibromoeteno

3. El producto de solubilidad, a 25 ℃, del PbI_2 es $9{,}6\cdot10^{-9}$.
   a) Calcula la solubilidad de la sal.
   b) Calcula la solubilidad del PbI_2 en una disolución de concentración 0,01 mol/dm³ de CaI_2, considerando que esta sal se encuentra totalmente disociada.

(P.A.U. Jun. 13)

Rta.: a) $s = 1{,}3\cdot10^{-3}$ mol/dm³; b) $s_2 = 2{,}4\cdot10^{-5}$ mol/dm³.

Datos	***Cifras significativas: 2***
Producto de solubilidad del PbI_2	$K_s = 9{,}6\cdot10^{-9}$
Temperatura	$T = 25$ ℃ $= 298$ K
Concentración de la disolución del CaI_2	$[CaI_2] = 0{,}010$ mol/dm³
Incógnitas	
Solubilidad del PbI_2 en agua	s
Solubilidad del PbI_2 en CaI_2 0,01 mol/dm³	s_2
Ecuaciones	
Cantidad (número de moles)	$n = m / M$
Producto de solubilidad del equilibrio: $B_bA_a(s) \rightleftharpoons b\,B^{\beta+}(aq) + a\,A^{\alpha-}(aq)$	$K_s = [A^{\alpha-}]^a \cdot [B^{\beta+}]^b$

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

		PbI_2	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	$2\ I^-$	
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$			s	$2\ s$	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Pb^{2+}]_e \cdot [I^-]_e^2 = s\,(2\ s)^2 = 4\ s^3 = 9{,}6\cdot 10^{-9}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9{,}6\cdot 10^{-9}}{4}} = 1{,}3\cdot 10^{-3}\ \text{mol PbI}_2/\text{dm}^3\ \text{D}$$

b) Se supone que la concentración de yoduro de calcio tiene dos cifras significativas.
El yoduro de calcio está totalmente disociado.

$$CaI_2(s) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

$$[I^-] = 2\ [CaI_2] = 0{,}020\ \text{mol}\ Ca^{2+}/\text{dm}^3\ \text{D}$$

		PbI_2	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	$2\ I^-$	
Concentración inicial	$[X]_o$			0	0,020	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	$[X]_r$	s_2	$\longrightarrow$	s_2	$2\ s_2$	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$			s_2	$0{,}020 + 2\ s_2$	mol/dm³

La constante de equilibrio K_s es:

$$K_s = [Pb^{2+}]_e \cdot [I^-]_e{}^2 = s_2 \cdot (0{,}020 + 2\ s_2)^2 = 9{,}6\cdot 10^{-9}$$

En primera aproximación, podemos considerar despreciable $2\ s_2$ frente a 0,020, ($2\ s_2 \ll 0{,}020$). Entonces:

$$s_2 \cdot 0{,}0202 \approx 9{,}6\cdot 10^{-9}$$

$$s_2 \approx \frac{9{,}6\cdot 10^{-9}}{0{,}020^2} = 2{,}4\cdot 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3$$

que es despreciable. Error: $(2 \cdot 2{,}4\cdot 10^{-5}) / 0{,}020 \cdot 100 = 0{,}24$ %
(La solución de la ecuación de tercer grado da: $s_2 = 2{,}39\cdot 10^{-5}$)

4. 100 cm³ de una disolución acuosa de cloruro de hierro(II) se hacen reaccionar, en medio ácido, con una disolución de concentración 0,35 mol/dm³ de $K_2Cr_2O_7$ siendo necesarios 64,4 cm³ de esta última para completar la oxidación. En la reacción el hierro(II) se oxida a hierro(III) y el ion $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce a cromo(III).
   a) Ajusta la ecuación iónica de la reacción por el método del ion-electrón.
   b) Calcula la concentración molar de la disolución de cloruro de hierro(II).

(P.A.U. Jun. 13)

Rta.: a) $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$; b) $[FeCl_2] = 1{,}35$ mol/dm³.

Datos	***Cifras significativas: 3***
Volumen de disolución de cloruro de hierro(II)	$V_r = 100$ cm³
Concentración de la disolución de dicromato de potasio	$[K_2Cr_2O_7] = 0{,}350$ mol/dm³
Volumen de disolución de dicromato de potasio	$V_o = 64{,}4$ cm³
Incógnitas	
Concentración molar de la disolución de cloruro de hierro(II)	$[FeCl_2]$
Otros símbolos	
Cantidad de sustancia (número de moles)	n

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas son:

Oxidación: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$

Reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Multiplicando la primera semirreacción por 6 y sumando se obtiene la reacción iónica ajustada:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 6\ Fe^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$$

b) La cantidad de dicromato de potasio que hay en 64,4 cm³ de disolución de concentración 0,350 mol/dm³ es:

$$n(K_2Cr_2O_7) = 64{,}4\ cm^3\ D\ K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\ dm^3}{10^3\ cm^3} \cdot \frac{0{,}350\ mol\ K_2Cr_2O_7}{1\ dm^3\ D} = 0{,}022\ 5\ mol\ K_2Cr_2O_7$$

La concentración de iones dicromato es la misma:

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2\ K^+$$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = [K_2Cr_2O_7]$$

De la estequiometría de la reacción, la cantidad de ion hierro(II) que se necesitará es:

$$n(Fe^{2+}) = 0{,}022\ 5\ mol\ Cr_2O_7^{2-}\ \frac{6\ mol\ Fe^{2+}}{1\ mol\ Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}135\ mol\ Fe^{2+}$$

La cantidad de cloruro de hierro(II) es la misma:

$$FeCl_2 \longrightarrow 2\ Cl^- + Fe^{2+}$$

$$n(FeCl_2) = n(Fe^{2+})$$

Al estar disueltos en 100 cm³, dan una concentración de:

$$[Fe_2Cl] = \frac{0{,}135\ mol\ Fe_2Cl}{0{,}100\ dm^3\ D} = 1{,}35\ mol\ Fe_2Cl/dm^3\ D$$

5. Para calcular en el laboratorio la entalpía de disolución del NaOH(s) se disuelven 2,0 g de NaOH en 500 mL de agua en un calorímetro que tiene un equivalente en agua de 15 g, produciéndose un aumento de temperatura de 1,0 ℃.
   a) Explica detalladamente el material y procedimiento empleados.
   b) ¿Cuál es la entalpía de disolución del NaOH?
   Datos: Calor específico(agua) ≈ Calor específico(disolución) = 4,18 J/(g·℃) Densidad del agua: 1 g/cm³.
   (P.A.U. Jun. 13)

   Rta.: b) $\Delta H_d^0 = -44$ kJ/mol.

Solución:

En una probeta de 500 cm³, se miden 500 cm³ de agua y se vierten en un calorímetro. Se espera unos minutos y se mide la temperatura con un termómetro.
Se pesa un vidrio de reloj en una balanza y se echan lentejas de NaOH con una varilla hasta que su masa aumente 2,0 g.
Rápidamente (para evitar la hidratación y carbonatación del NaOH) se echa el hidróxido de sodio en el calorímetro y se agita con una varilla, comprobando la temperatura. Se anota el valor máximo y se resta del valor inicial de la del agua.

<u>Cálculos</u>: (Supondré que los datos tienen al menos dos cifras significativas)
Al ser el calorímetro un sistema aislado, el proceso es adiabático, no se intercambia calor con el entorno.

$$Q(\text{cedido en la disolución}) + Q_d(\text{ganado por la disolución}) + Q_c(\text{ganado por el calorímetro}) = 0$$

La masa de agua es:

$$m(\text{agua}) = 500\ cm^3 \cdot 1{,}00\ g/cm^3 = 500\ g\ \text{agua}$$

El calor ganado por la disolución es aproximadamente igual al calor ganado por el agua:

$$Q_d = m(\text{agua}) \cdot c_e(\text{agua}) \cdot \Delta t = 500\ \text{g} \cdot 4{,}18\ \text{J/(g·℃)} \cdot 1{,}0\ ℃ = 2{,}1 \cdot 10^3\ \text{J}$$

El calor ganado por el calorímetro se calcula de forma análoga, usando el equivalente en agua del calorímetro.

$$Q_c = m(\text{equivalente en agua}) \cdot c_e(\text{agua}) \cdot \Delta t = 15\ \text{g} \cdot 4{,}18\ \text{J/(g·℃)} \cdot 1{,}0\ ℃ = 63\ \text{J}$$

$$Q(\text{cedido en la disolución}) = -(2{,}1 \cdot 10^3\ \text{J} + 63\ \text{J}) = -2{,}2 \cdot 10^3\ \text{J}$$

$$\Delta H_d^\circ = \frac{-2{,}2 \cdot 10^3\ \text{J}}{2{,}0\ \text{g NaOH}} \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \frac{40\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = -44\ \text{kJ/mol NaOH}$$

Cuestiones y problemas de las Pruebas de acceso a la Universidad (P.A.U.) en Galicia.
Respuestas y composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.
Algunos cálculos se hicieron con una hoja de cálculo OpenOffice (o LibreOffice) del mismo autor.
Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión CLC09 de Charles Lalanne-Cassou.
La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de *traducindote*, de Óscar Hermida López.
Se procuró seguir las recomendaciones del Centro Español de Metrología (CEM)

Actualizado: 20/03/22