UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2002 / ENUNCIADOS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Se sabe que la reacción: A (s) $\rightarrow$ B (s) + C (g), es espontánea. Si en esta reacción ΔS es positivo, ¿se puede deducir que ΔH debe ser negativo?

b) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿Qué condiciones deben cumplirse?

c) Una determinada reacción de hidrogenación es exotérmica y espontánea pero muy lenta si se realiza a 25 º C y presión de 1 atm. ¿Qué puede decir (magnitud o signo) acerca de los valores de ΔH, ΔG y energía de activación? Si se añade un catalizador a la reacción ¿qué valores de los anteriores se modificarán?

CUESTIÓN 2.- Se quiere impedir la hidrólisis que sufre el acetato de sodio en disolución acuosa. ¿Cuál de los siguientes métodos será más eficaz?

a) Añadir ácido acético a la disolución; b) Añadir NaCl a la disolución;
c) Añadir HCl a la disolución; d) Ninguno, no es posible impedirla.

CUESTIÓN 3.- La primera energía de ionización del fósforo es de 1012 KJ · mol^{-1} y la del azufre es de 995,5 KJ · mol^{-1}. Define energía de ionización e indica razonadamente si los valores anteriores son los que cabe esperar para la configuración electrónica de los dos elementos.

PROBLEMA 1.- El carbonato de calcio sólido reacciona con una disolución de ácido clorhídrico para dar agua, cloruro de calcio y dióxido de carbono gas. Si se añaden 120 mL de la disolución de ácido clorhídrico, que es del 26,2 % en masa y tiene una densidad de 1,13 g/mL, a una muestra de 40 g de carbonato de calcio sólido, ¿cuál será la molaridad del ácido clorhídrico en la disolución cuando se haya completado la reacción? (Se supone que el volumen de la disolución permanece constante).
DATOS: $A_r(C) = 12$ u; $A_r(Cl) = 35,5$ u; $A_r(O) = 16$ u; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(Ca) = 40$ u.

Resultado: [HCl] = 1,44 M.

PROBLEMA 2.- La valoración en medio ácido de 50 mL de una disolución saturada de oxalato de sodio, requiere 24 mL de disolución de permanganato de potasio 0,023 M. Sabiendo que la reacción que se produce es:
$C_2O_4^{2-} + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$ (g), calcula los gramos de oxalato de sodio que habrá en 1 L de la disolución saturada.
DATOS: $A_r(C) = 12$ u; $A_r(O) = 16$ u; $A_r(Na) = 23$ u.

Resultado: 3,7 g de $Na_2C_2O_4$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para la reacción SnO_2 (s) + 2 H_2 (g) $\leftrightarrows$ 2 H_2O (g) + Sn (s), la constante de equilibrio de la reacción K_p aumenta con la temperatura.

a) Explica de forma razonada, tres maneras de conseguir una reducción más eficiente del dióxido de estaño sólido.

b) ¿Qué relación existe entre K_p y K_c en este equilibrio?

CUESTIÓN 2.- Dadas las configuraciones electrónicas para átomos neutros:

M: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ y N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5s^1$,

Explica cada una de las siguientes afirmaciones e indica si alguna de ellas es falsa:

a) La configuración M corresponde a un átomo de sodio.
b) M y N representan elementos diferentes.
c) Para pasar de la configuración M a la N se necesita energía.
d) Para separar un electrón de N se necesita más energía que para separarlo de M.

CUESTIÓN 3.- Describe la geometría molecular del NCl_3 y la del H_2O que se obtendría al aplicar cada uno de los siguientes métodos:

a) Método de enlace valencia utilizando orbitales (puros) simples.
b) Teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV).
c) Método de enlace valencia utilizando orbitales híbridos.

PROBLEMA 1.- Una bombona de gas contiene 27,5 % de propano y 72,5 % de butano en masa. Calcula los litros de dióxido de carbono, medidos a 25 º C y 1,2 atm, que se obtendrá cuando se quemen completamente 4 g del gas de la bombona.
DATOS: $A_r(C) = 12$ u; $A_r(H) = 1$ u; $R = 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Resultado: V = 5,6 L.

PROBLEMA 2.- El tetróxido de dinitrógeno es un componente importante de los combustibles de cohetes. A 25 º C es un gas incoloro, que se disocia parcialmente en NO_2, un gas marrón rojizo. La constante K_c del equilibrio $N_2O_4\ (g) \leftrightarrows 2\ NO_2\ (g)$, a 25 º C, vale $4{,}6 \cdot 10^{-3}$. Una muestra de 2,3 g de N_2O_4 (g) se deja que alcance el equilibrio en un matraz de 0,5 L a 25 º C. Calcula los gramos de los dos gases que habrá en el equilibrio.
DATOS: $A_r(N) = 14$ u; $A_r(O) = 16$ u.

Resultado: 1,978 g de N_2O_4; 0,345 g NO_2.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Se sabe que la reacción: A (s) → B (s) + C (g), es espontánea. Si en esta reacción ΔS es positivo, ¿se puede deducir que ΔH debe ser negativo?

b) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿Qué condiciones deben cumplirse?

c) Una determinada reacción de hidrogenación es exotérmica y espontánea pero muy lenta si se realiza a 25 ºC y presión de 1 atm. ¿Qué puede decir (magnitud o signo) acerca de los valores de ΔH, ΔG y energía de activación? Si se añade un catalizador a la reacción ¿qué valores de los anteriores se modificarán?

Solución:

Una reacción química es espontánea cuando su variación de energía libre es negativa, es decir, $\Delta G < 0$, siendo $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

a) Si la reacción es espontánea y $\Delta S > 0$, para que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, puede ocurrir que:

1º.- $\Delta H < 0$, pues la diferencia entre un valor negativo y otro positivo, siempre es negativo.

2º.- $\Delta H > 0$ y que el producto $T \cdot \Delta S$ sea mayor que el valor de la variación de entalpía, es decir, que el sustraendo ($T \cdot \Delta S$) sea mayor que el minuendo (ΔH), pues en estas condiciones la diferencia es siempre negativa.

En resumen, si la reacción es espontánea y la $\Delta S > 0$, ha de cumplirse que el valor absoluto de la variación de entalpía, $|\Delta H|$, sea menor que el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, $|T \cdot \Delta S|$.

b) Una reacción endotérmica, $\Delta H > 0$, puede ser espontánea sólo si el valor absoluto de la variación de entalpía, $|\Delta H|$, es menor que el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, $|T \cdot \Delta S|$, lo cual ocurre a temperaturas altas.

c) Si la reacción es exotérmica su variación de entalpía es negativa, $\Delta H < 0$, y si es espontánea su variación de energía libre es negativa, $\Delta G < 0$. Si además es muy lenta, significa que su energía de activación, E_a, energía que necesitan los reactivos para alcanzar el complejo activado, es muy elevada y positiva.

La presencia de un catalizador en el seno de la reacción sólo modifica la energía de activación, disminuyéndola si el catalizador es positivo, o aumentándola si es negativo. Las variables termodinámicas permanecen invariables por depender su valor sólo de los estados inicial y final del sistema..

CUESTIÓN 3.- La primera energía de ionización del fósforo es de 1012 KJ · mol^{-1} y la del azufre es de 995,5 KJ · mol^{-1}. Define energía de ionización e indica razonadamente si los valores anteriores son los que cabe esperar para la configuración electrónica de los dos elementos.

Solución:

Energía de ionización es la que hay que suministrar a un átomo neutro de un elemento, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón de su capa de valencia y convertirlo en un ión monopositivo, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Estos dos elementos se encuentran en los grupos 15, el fósforo, y 16, el azufre, y ambos en el tercer período del Sistema Periódico. Sus configuraciones electrónicas son, por tanto:

P (Z = 15) → $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ S (Z = 16) → $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

La configuración externa del fósforo con los orbitales 3p semillenos, y los electrones totalmente desapareados, un electrón en cada uno de los tres orbitales 3p, proporciona estabilidad a los átomos, lo que exige un gran aporte energético para arrancarle un electrón.

En los átomos de azufre aparecen 4 electrones en los mismos orbitales 3p, lo que exige que al menos 2 de ellos se encuentren apareados en uno de los orbitales, lo que inestabiliza al átomo respecto a la estructura anterior y necesita, por ello, menos aporte de energía para arrancarle un electrón. Luego, los potenciales de ionización dados guardan relación con las estructuras electrónicas de los átomos, es decir, son los que caben esperar.

PROBLEMA 1.- El carbonato de calcio sólido reacciona con una disolución de ácido clorhídrico para dar agua, cloruro de calcio y dióxido de carbono gas. Si se añaden 120 mL de la disolución de ácido clorhídrico, que es del 26,2 % en masa y tiene una densidad de 1,13 g/mL, a una muestra de 40 g de carbonato de calcio sólido, ¿cuál será la molaridad del ácido clorhídrico en la disolución cuando se haya completado la reacción? (Se supone que el volumen de la disolución permanece constante).
DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (Cl) = 35,5 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1 u; A_r (Ca) = 40 u.

Solución:

M ($CaCO_3$) = 100 g · mol^{-1}; M (HCl) = 36,5 g · mol^{-1}.
La ecuación química correspondiente a la reacción propuesta es:
$CaCO_3$ + 2 HCl → CO_2 + $CaCl_2$ + H_2O.
Para calcular la molaridad de la disolución resultante, después de que se complete la reacción, hay que determinar los moles de HCl de que se dispone y los que reaccionan.
Los moles de HCl en el volumen que se toma de la disolución son:

$$0{,}120\ \cancel{L\ disoluc.} \cdot 1{,}13 \frac{\cancel{g\ disoluc.}}{\cancel{mL\ disoluc.}} \cdot \frac{1000\ \cancel{mL\ disoluc.}}{1\ \cancel{L\ disoluc.}} \cdot \frac{26{,}2\ \cancel{g\ HCl}}{100\ \cancel{g\ disoluc.}} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ \cancel{g\ HCl}} = 0{,}973\ moles.$$

Multiplicando los gramos de $CaCO_3$ de la muestra, por los correspondientes factores de conversión y por la relación molar $CaCO_3$–HCl, para obtener los moles de HCl que se consumen en la reacción, se tiene:

$$40\ \cancel{g\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \cancel{mol\ CaCO_3}}{100\ \cancel{g\ CaCO_3}} \cdot \frac{2\ moles\ HCl}{1\ \cancel{mol\ CaCO_3}} = 0{,}8\ moles.$$ La diferencia entre los moles iniciales y los consumidos, son los moles que quedan en los 120 mL de disolución después de la reacción, siendo la concentración de la nueva disolución: $$M = \frac{n\ (moles)}{V\ (L)} = \frac{(0{,}973 - 0{,}8)\ moles}{0{,}120\ L} = 1{,}44\ M.$$

Resultado: [HCl] = 1,44 M.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para la reacción SnO_2 (s) + 2 H_2 (g) ⇆ 2 H_2O (g) + Sn (l), la constante de equilibrio K_p aumenta con la temperatura.

a) Explica de forma razonada, tres maneras de conseguir una reducción más eficiente del dióxido de estaño sólido.
b) ¿Qué relación existe entre K_p y K_c en este equilibrio?

Solución:

a) Por ser un equilibrio heterogéneo, en las constantes de equilibrio sólo intervienen las sustancias gaseosas, y si K_p aumenta con la temperatura, indica que la presión parcial del agua vapor es mayor que la del hidrógeno, lo que pone de manifiesto que la reacción, tal cual se encuentra escrita es endotérmica, aumentando la reducción del dióxido de estaño con el incremento de temperatura.
También se incrementa la reducción del óxido de estaño (IV) aumentando la concentración de hidrógeno, pues en estas circunstancias, el equilibrio se desplaza hacia la derecha por favorecerse la reacción entre las sustancias SnO_2 (s) y H_2 (g).
Otra forma de aumentar la reducción del dióxido de estaño es retirando parte del vapor de agua producido, pues al disminuir la concentración de esta sustancia, el sistema evoluciona en el sentido de recuperarla, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido de formar más vapor de agua, hacia la derecha.

b) Por ser Δn de las sustancias gaseosa del equilibrio igual a cero, K_p y K_c para este equilibrio tienen el mismo valor, pues $(R \cdot T)^0 = 1$ y, por tanto, de la expresión que relaciona ambas constantes, $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n = 0}$ se desprende que $K_p = K_c$.

CUESTIÓN 2.- Dadas las configuraciones electrónicas para átomos neutros:
M: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ y N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 5s^1$,
Explica cada una de las siguientes afirmaciones e indica si alguna de ellas es falsa:

a) La configuración M corresponde a un átomo de sodio.
b) M y N representan elementos diferentes.
c) Para pasar de la configuración M a la N se necesita energía.

Solución:

a) El átomo de sodio (Z = 11) tiene 11 electrones en la corteza y un solo electrón en su nivel o capa de valencia, y como la configuración M contiene 11 electrones y uno en el último nivel energético 3s, la afirmación es cierta.

b) Esta afirmación es falsa, pues las dos configuraciones tienen el mismo número de electrones, y sólo se diferencia en el nivel energético en el que se encuentra el electrón más externo, luego, ambas configuraciones pertenece al átomo de sodio, correspondiendo la N al átomo excitado.

c) Cierta. Por encontrarse el último electrón en la configuración electrónica N en un nivel energético más elevado que en la M, para pasar de la configuración electrónica M a la N hay que suministrar energía al átomo.

PROBLEMA 1.- Una bombona de gas contiene 27,5 % de propano y 72,5 % de butano en masa. Calcula los litros de dióxido de carbono, medidos a 25 ºC y 1,2 atm, que se obtendrá cuando se quemen completamente 4 g del gas de la bombona.
DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

M (C_4H_{10}) = 58 g · mol^{-1}; M(C_3H_8) = 44 g · mol^{-1}.
Las reacciones de combustión de los gases butano y propano son:
$2\ C_4H_{10} + 13\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 10\ H_2O$; $C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$.
El volumen de CO_2 se halla determinando los moles obtenidos en cada reacción de combustión, y aplicando a estos la ecuación de estado de los gases ideales.
Multiplicando la masa de la mezcla por la proporción de cada combustible, por su relación mol–gramos y por la relación molar CO_2–combustible en cada reacción, se obtienen los moles de CO_2 en cada reacción: $4\ \cancel{g\ mezcla} \cdot \frac{27{,}5\ \cancel{g\ C_3H_8}}{100\ \cancel{g\ mezcla}} \cdot \frac{1\ \cancel{mol\ C_3H_8}}{44\ \cancel{g\ C_3H_8}} \cdot \frac{3\ moles\ CO_2}{1\ \cancel{mol\ C_3H_8}} = 0{,}075\ moles\ CO_2$;

$4\ \cancel{g\ mezcla} \cdot \frac{72{,}5\ \cancel{g\ C_4H_{10}}}{100\ \cancel{g\ mezcla}} \cdot \frac{1\ \cancel{mol\ C_4H_{10}}}{58\ \cancel{g\ C_4H_{10}}} \cdot \frac{8\ moles\ CO_2}{2\ \cancel{mol\ C_4H_{10}}} = 0{,}2\ moles\ CO_2$; siendo los moles totales que se obtienen de CO_2: 0,075 moles + 0,2 moles = 0,275 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales dan un volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0{,}275\ \cancel{moles} \cdot 0{,}082\ \cancel{atm} \cdot L \cdot \cancel{mol^{-1}} \cdot \cancel{K^{-1}} \cdot 298\ \cancel{K}}{1{,}2\ \cancel{atm}} = 5{,}6\ L.$$

Resultado: V = 5,6 L.