UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2010 / ENUNCIADOS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Indica, razonando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes designaciones de orbitales atómicos no son posibles:

a_1) 9s; a_2) 1p; a_3) 4d; a_4) 0s; a_5) $\frac{1}{2}$ s.

b) Indica, razonando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un elemento en su estado fundamental:

b_1) $1s^2\ 2s^1$; b_2) $2s^1$; b_3) $1s^2\ 2s^2\ 3s^2$; b_4) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$; b_5) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$.

CUESTIÓN 2.- a) Una reacción química en equilibrio es sometida a calentamiento, observándose, como consecuencia, un aumento en la concentración de reactivos. Indica, justificando brevemente la respuesta, si la reacción es endotérmica o exotérmica.

b) Se observa que el equilibrio de determinada reacción química no sufre efecto alguno cuando dicha reacción es sometida a un aumento de presión por disminución del volumen. Indica, justificando brevemente la respuesta, si esta circunstancia nos permite asegurar que entre que entre las especies que intervienen en la reacción no hay gases.

PROBLEMA 1.- La entalpía de reacción para el proceso CS_2 (l) + 3 O_2 (g) → CO_2 (g) + 2 SO_2 (g) es ΔH_r = - 1.072 kJ.

a) Sabiendo que las entalpías de formación del CO_2 (g) y SO_2 (g) valen – 395,5 kJ · mol^{-1} y – 296, 4 kJ· mol^{-1}, calcula la entalpía de formación de CS_2 (l).
b) Determina el volumen de SO_2 (g) recogido a 25 ºC y 1 atm cuando el desarrollo de la reacción ha producido 6.000 kJ.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}. **Resultado: a) 83,7 kJ · mol^{-1}; b) V = 273,44 L.**

PROBLEMA 2.- Dada la reacción I_2 + MnO_4^- → IO_4^- + Mn^{2+}.

a) Ajústala por el método del ión-electrón e indica que papel (oxidante o reductor) juega el I_2 en ella.
b) Calcula la cantidad de disolución de permanganato 0,5 M necesaria para reaccionar con 5 g de I_2.

DATOS: A_r(I) = 126,9 u. **Resultado: b) V = 110,4 mL.**

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos F, P, Cl y Na, ordénalos de forma creciente en función de:

a) Sus radios atómicos.
b) Primera energía de ionización.
c) Electronegatividad.

CUESTIÓN 2.- a) Indica, justificando brevemente la respuesta, si los procesos sufridos por el cloro, el azufre y el hierro en las siguientes semirreacciones corresponden a una oxidación o una reducción.

a_1) $ClO_2^- \rightarrow Cl^-$; a_2) $S \rightarrow SO_4^{2-}$; a_3) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

b) Si los procesos anteriores formaran parte de una pila, indica, justificando brevemente la respuesta, en qué electrodo (ánodo o cátodo) tendría lugar cada uno de ellos.

PROBLEMA 1.- En la combustión en condiciones estándar de 1 gramo de etanol se desprenden 29,8 kJ y en la de 1 gramo de ácido acético 14,5 kJ. A partir de estos datos, determina la variación de entalpía estándar para la reacción: CH_3CH_2OH + O_2 → CH_3COOH + H_2O

DATOS: A_r(C) = 12 u; A_r(O) = 16 u; A_r(H) = 1 u. **Resultado: ΔH^o_c = – 500,8 kJ · mol^{-1}.**

PROBLEMA 2.- a) Calcula los gramos de ácido acético que es preciso disolver en agua para obtener 1 litro de una disolución que tenga un pH de 2,7.

b) Calcula el pH resultante si al litro de la disolución del apartado anterior se le añaden 4 gramos de hidróxido de sodio, admitiendo que el volumen no cambia.

DATOS: A_R(C) = 12 u; A_r(O) = 16 u; A_r(H) =1 u; A_r(Na) = 23 u; K_a (acético) = $1{,}8 \times 10^{-5}$.

Resultado: a) 13,2 g CH_3COOH; b) pH = 4,666.

CUESTIÓN 1.- a) Indica, razonando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes designaciones de orbitales atómicos no son posibles:

a_1) 9s; a_2) 1p; a_3) 4d; a_4) 0s; a_5) $\frac{1}{2}$ s.

b) Indica, razonando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un elemento en su estado fundamental:

b_1) $1s^2\ 2s^1$; b_2) $2s^1$; b_3) $1s^2\ 2s^2\ 3s^2$; b_4) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$; b_5) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$.

Solución:

a) Los orbitales atómicos vienen determinados por el valor de los números cuánticos principal, **n**, y orbital o del momento angular, **l**. El número cuántico principal **n** precede al orbital atómico y representa el nivel energético al que pertenece el orbital. Sus valores son 1, 2, 3, ... El número cuántico orbital **l** representa un subnivel, sus valores son 0, 1, 2, 3, ... n – 1, a los que se asignan las letras s, p, d, f, etc.

a_1) Este orbital 9s es posible por encontrarse en el nivel energético (n = 9) y pertenecer al subnivel (l =0).

a_2) Este orbital es imposible, pues en el nivel energético (n = 1) no existe el subnivel (l = 1), sino sólo el subnivel (l = 0) al que se asigna el orbital 1s.

a_3) El orbital 4d si tiene existencia real, pues se encuentra en el nivel energético (n = 4) subnivel (l = 2).

a_4) Este orbital 0s carece de sentido por no existir el nivel energético (n = 0).

a_5) Tampoco tiene existencia real el orbital 1/2 s, pues los niveles energéticos sólo responden a números naturales y el 1/2 es fraccionario.

b) La configuración electrónica de un átomo es fundamental cuando los electrones se ubican en los orbitales de menor contenido energético.

b_1) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^1$ es fundamental por tener situado los 3 electrones en los niveles de menor contenido energético.

b_2) Esta configuración $2s^1$ no es la fundamental del átomo de H, sino una excitada en la que el único electrón $1s^1$ del átomo de H ha sido promocionado a este orbital 2s.

b_3) Tampoco es $1s^2\ 2s^2\ 3s^2$ la configuración fundamental de un átomo, pues antes de completarse el orbital 3s, ha de comenzar el llenado de los orbitales 2p de menor contenido energético. Esta es la configuración electrónica excitada del átomo de carbono cuyos dos electrones 2p han sido promocionados al orbital 3s.

b_4) La configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$ no es la fundamental por no haberse completado los orbitales 2p. Esta es la configuración electrónica excitada en la que el electrón que debía ocupar el orbital $2p^6$ ha sido promocionado al $3s^1$. Esta estructura excitada pertenece al gas noble neón.

b_5) Por encontrarse los electrones ocupando los orbitales de menor contenido energético, esta configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$ es fundamental y pertenece al átomo de vanadio.

CUESTIÓN 2.- a) Una reacción química en equilibrio es sometida a calentamiento, observándose, como consecuencia, un aumento en la concentración de reactivos. Indica, justificando brevemente la respuesta, si la reacción es endotérmica o exotérmica.

b) Se observa que el equilibrio de determinada reacción química no sufre efecto alguno cuando dicha reacción es sometida a un aumento de presión por disminución del volumen. Indica, justificando brevemente la respuesta, si esta circunstancia nos permite asegurar que entre las especies que intervienen en la reacción no hay gases.

Solución:

a) Si se eleva la temperatura, se suministra calor, a una reacción química en equilibrio, puede ocurrir una de las dos consecuencias siguientes:

1ª.- Si la reacción es endotérmica absorbe el calor suministrado y el equilibrio se desplaza en el sentido de producir más productos de reacción. Es el caso: $A + B \leftrightarrows C + D \quad \Delta H > 0$.

2ª.- Si la reacción es exotérmica, la inversa es endotérmica, y al suministrar calor por elevación de la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que absorbe el calor proporcionado, en el sentido en el que la reacción es endotérmica, en el al inverso al indicado. Este es el caso propuesto:

$A + B \leftrightarrows C + D \quad \Delta H < 0$. En esta reacción exotérmica, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda aumentando la concentración de los reactivos A y B.

b) Esta proposición es falsa. En el equilibrio de una reacción en la que todas las sustancias son gaseosas, si el número de moles es el mismo en ambos miembros de la ecuación, el cambio de volumen experimentado por el reactor al aumentar la presión, no produce efecto alguno en el equilibrio. Ello se debe a que la concentración molar de los reactivos y productos es la misma, es decir, el número de moléculas por unidad de volumen de reactivos y productos es el mismo y, por tanto, el equilibrio no se altera con el cambio de presión.

Un ejemplo lo constituye el equilibrio: CO_2 (g) + H_2S (g) $\leftrightarrows$ COS (g) + H_2O (g).

Otro ejemplo de un equilibrio heterogéneo es: SnO_2 (s) + 2 H_2 (g) $\leftrightarrows$ 2 H_2O (g) + Sn (s).

En ambos equilibrios no produce efecto el aumento o disminución del volumen al disminuir o aumentar la presión, y en ambos equilibrios hay gases.

PROBLEMA 1.- La entalpía de reacción para el proceso CS_2 (l) + 3 O_2 (g) $\rightarrow$ CO_2 (g) + 2 SO_2 (g) es ΔH_r = - 1.072 kJ.

a) Sabiendo que las entalpías de formación del CO_2 (g) y SO_2 (g) valen – 395,5 kJ · mol^{-1} y – 296, 4 kJ· mol^{-1}, calcula la entalpía de formación de CS_2 (l).

b) Determina el volumen de SO_2 (g) recogido a 25 ºC y 1 atm cuando el desarrollo de la reacción ha producido 6.000 kJ.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) La entalpía estándar de formación de una sustancia se obtiene de la entalpía de reacción en la que participa. La expresión de la entalpía de reacción es: $\Delta H^o_r = \Sigma\ a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \Sigma\ b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos}$; hay que tener presente que la entalpía estándar de los elementos simples es cero, es decir, ΔH^o_f (O_2) = 0; luego, $\Delta H^o_r = 2 \cdot \Delta H^o_f$ [SO_2 (g)] + ΔH^o_f [CO_2 (g)] – ΔH^o_f [CS_2 (l)], y sustituyendo valores y operando:

– 1.072 kJ · mol^{-1} = 2 · (– 296,4) kJ · mol^{-1} + (– 395,5) kJ · mol^{-1} – ΔH^o_f [CS_2 (l)] $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ ΔH^o_f [CS_2 (l)] = – 592,8 kJ · mol^{-1} – 395,5 kJ · mol^{-1} + 1.072 kJ · mol^{-1} = 83,7 kJ · mol^{-1}.

También puede obtenerse la entalpía estándar de formación del CS_2 (l) a partir de las reacciones de síntesis del CO_2, SO_2, la reacción propuesta y aplicando la ley de Hess.

b) La estequiometría de la reacción indica que por cada 1.072 kJ que se desprenden se forman 2 moles de SO_2 (g), por lo que multiplicando los 6.000 kJ de energía que se desprenden por la relación estequiométrica mol-kJ, se obtienen los moles de SO_2, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el valor de V. $6.000\ \cancel{kJ} \cdot \frac{2\ moles\ SO_2}{1.072\ \cancel{kJ}} = 11{,}19$ moles de SO_2.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{11{,}19\ \cancel{moles}\ 0{,}082\ \cancel{atm}\ L\ \cancel{mol^{-1}}\ \cancel{K^{-1}} \cdot 298\ \cancel{K}}{1\ \cancel{atm}} = 273{,}44\ L.$$

Resultado: a) 83,7 kJ · mol^{-1}; b) V = 273,44 L.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos F, P, Cl y Na, ordénalos de forma creciente en función de:

a) Sus radios atómicos.

b) Primera energía de ionización.

c) Electronegatividad.

Solución:

El elemento F se encuentra situado en la tabla periódica en el segundo período grupo 17, mientras que los elementos Na, P y Cl se sitúan en el tercer período grupos 1, 15 y 17, respectivamente.

a) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período hacia la derecha y aumenta al descender en un grupo.

La razón de esta variación se encuentra en que al avanzar en un período, se produce un aumento de la carga nuclear efectiva, y al ir situándose el electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior, en el mismo nivel energético, la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador

va creciendo, y el átomo experimenta una contracción del volumen y, en consecuencia, una disminución del radio.

El aumento del radio atómico al bajar en un grupo se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles energéticos cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca que el volumen del átomo se dilate y, por ello, crezca su radio.

Luego, de lo expuesto se deduce, que el orden creciente de los radios atómicos de los elementos citados es: radio (F) < radio (Cl < radio (P) < radio (Na).

b) Energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para arrancarle un electrón de su último nivel energético y formar un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Para los elementos de un mismo período, al ir aumentando la carga nuclear efectiva conforme se avanza hacia la derecha, e ir llenándose el mismo nivel energético con el electrón que se adiciona, crece la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo, y en consecuencia, se necesitará cada vez más energía para arrancar el último electrón, es decir, se va incrementando la energía de ionización al avanzar en el período.

En los elementos de un grupo, aunque aumenta la carga nuclear, el electrón que se adiciona se va situando en niveles de energía cada vez más alejado del núcleo, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo se va haciendo menor y, en consecuencia, se necesita menos energía para arrancar el último electrón, es decir, disminuye la energía de ionización.

Luego, para los elementos dados, el orden de menor a mayor energía de ionización es:

E. I. (Na) < E. I. (P) < E. I. (Cl) < E. I. (F).

c) Electronegatividad es la tendencia que tienen los átomos de un elemento para atraer hacia sí los electrones del enlace que lo une a otro átomo. Esta es una propiedad que aumenta cuando se avanza en un período de izquierda a derecha, y cuando se sube en un grupo. En general, mientras más a la derecha y más hacia arriba de la tabla periódica se encuentra un elemento, menor es su tendencia a perder un electrón y mayor su capacidad para aceptarlo, lo que se traduce en un mayor carácter electronegativo del elemento en cuestión.

Luego, el orden creciente de electronegatividad para los elementos propuestos es:

Na < P < Cl < F.

CUESTIÓN 2.- a) Indica, justificando brevemente la respuesta, si los procesos sufridos por el cloro, el azufre y el hierro en las siguientes semirreacciones corresponden a una oxidación o una reducción. a_1) $ClO_2^- \rightarrow Cl^-$; a_2) $S \rightarrow SO_4^{2-}$; a_3) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.
b) Si los procesos anteriores formaran parte de una pila, indica, justificando brevemente la respuesta, en qué electrodo (ánodo o cátodo) tendría lugar cada uno de ellos.

Solución:

a) a_1) En esta semirreacción el cloro, con número de oxidación + 5, se transforma en el ión cloruro con número de oxidación – 1. Se ha producido una reducción al ganarse electrones.

a_2) En este proceso el azufre pasa de número de oxidación 0 a + 6, por lo que ha tenido lugar una oxidación al perderse electrones.

a_3) Esta semirreacción corresponde a una oxidación por pasar el ión Fe^{2+} a Fe^{3+} al perder un electrón.

b) En toda pila voltaica o electroquímica, la semirreacción de oxidación se produce en el ánodo (electrodo positivo al que se dirigen los electrones de la pila), mientras que la de reducción tiene lugar en el cátodo (electrodo negativo donde se toman los electrones). Luego, si las semirreacciones anteriores forman parte de una pila, el proceso a_1), reducción tiene lugar en el cátodo, y los procesos a_2) y a_3) se producen en el ánodo por ser oxidaciones.

PROBLEMA 2.- a) Calcula los gramos de ácido acético que es preciso disolver en agua para obtener 1 litro de una disolución que tenga un pH de 2,7.
b) Calcula el pH resultante si al litro de la disolución del apartado anterior se le añaden 4 gramos de hidróxido de sodio, admitiendo que el volumen no cambia.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) =1 u; A_r (Na) = 23 u; K_a (acético) = $1{,}8 \times 10^{-5}$.

Solución:

M (CH_3COOH) = 60 g · mol^{-1}; M (NaOH) = 40 g · mol^{-1}.

a) Si el pH ha de ser 2,7, la concentración de iones oxonios será: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,7} = 10^{0,3} \cdot 10^{-3} = 1{,}99 \cdot 10^{-3}$.

Llamando C_o a la concentración inicial del ácido acético, las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio son:

	CH_3COOH	+ H_2O	⇆	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Concentración inicial:	C_o			0	0
Concentración en el equilibrio:	$C_o - 1{,}99 \cdot 10^{-3}$			$1{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$,

y llevando estos valores a la constate ácida del acético, despejando C_o y operando, se obtiene el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}8\cdot 10^{-5} = \frac{(1{,}99\cdot 10^{-3})^2}{C_o - 1{,}99\cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_o = \frac{(1{,}99\cdot 10^{-3})^2 + 1{,}8\cdot 1{,}99\cdot 10^{-8}}{1{,}8\cdot 10^{5}} = 0{,}22 \text{ M}$$

Estos son los moles de ácido acético contenidos en 1 L de disolución, por lo que multiplicando los moles por el factor de conversión gramo-mol, se obtienen los gramos de ácido que han de disolverse en 1 L de disolución para que el pH de la misma sea 2,7.

$$0{,}22 \text{ moles } CH_3COOH \cdot \frac{60\ g\ CH3COOH}{1 \text{ mol } CH3COOH} = 13{,}2 \text{ g de } CH_3COOH.$$

b) Los moles de NaOH que se emplean se obtienen multiplicando su masa por el factor de conversión mol-gramo: $4 \text{ g NaOH} \cdot \frac{1\ mol\ NaOH}{40\ g\ NaOH} = 0{,}1$ mol de NaOH

La reacción de neutralización que se produce entre el ácido y la base es:

CH_3COOH + NaOH → CH_3COONa + H_2O, que como puede verse, su estequiometría es 1 a 1, es decir, reacciona 1 mol de ácido con 1 mol de base, por lo que se formará 0,1 mol de sal y quedará sin reaccionar 0,22 – 0,1 = 0,12 moles de ácido.

Como en el medio de reacción, 1 L de disolución, coexisten el ácido acético y la sal acetato de sodio, en concentraciones 0,12 M y 0,1 M, respectivamente, se ha obtenido una disolución tampón o amortiguadora.

En esta disolución coexisten los equilibrios de disociación del ácido acético y de hidrólisis de la sal: $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$; $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$.

La presencia del ión común acetato proporcionado por la sal disociada, hace que el equilibrio de disociación del ácido acético se encuentre muy desplazado hacia la izquierda, siendo también escasa la presencia de iones H_3O^+. En resumen, el ácido apenas se encuentra disociado, mientras que la sal está totalmente disociada, por lo que, llevando a la constante ácida del acético los valores de [CH_3COOH] y [CH_3COO^-], despejando [H_3O^+], operando y tomando – log, se obtiene el pH de la disolución resultante.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}8\cdot 10^{-5} = \frac{0{,}1\cdot[H_3O^+]}{0{,}12} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1{,}8\cdot 10^{-5}\cdot 0{,}12}{0{,}1} = 2{,}16 \cdot 10^{-5} \text{ M, y el pH}$$

de la disolución es: pH = – log [H_3O^+] = – log $2{,}16 \cdot 10^{-5}$ = 5 – log 2,16 = 5 – 0,334 = 4,666.

Resultado: a) 13,2 g CH_3COOH; b) pH = 4,666.