UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2014 / ENUNCIADOS
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para una disolución de un ácido HA, de $K_a = 10^{-5}$, justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, sin necesidad de hacer cálculos y escribiendo el equilibrio correspondiente:

a) Su grado de disociación no puede ser igual a la unidad.
b) Cuando se hidroliza con una base fuerte, como NaOH, el pH en el punto de equivalencia es menor que 7.
c) El pH de una disolución10^{-2} M de este ácido es 2.

CUESTIÓN 2.- El siguiente equilibrio es la etapa base para la obtención de ácido sulfúrico:

$$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \leftrightarrows 2\ SO_3\ (g) \qquad \Delta H = -198\ kJ.$$

Discute razonadamente como influirá sobre el porcentaje de conversión del dióxido de azufre en trióxido de azufre:

a) Aumentar la temperatura de reacción sin modificar el volumen.
b) Duplicar el volumen del reactor sin modificar la temperatura.
c) Retirar el trióxido de azufre del medio de reacción a medida que se forma.

CUESTIÓN 3.- Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué tipo de enlace presenta cada una de estas dos sustancias: yodo y cloruro de calcio?
b) ¿Qué tipo de enlace o fuerza intermolecular se tiene que romper para fundir cloruro? ¿Y al sublimar yodo?
c) Alguna de ellas conducirá la corriente eléctrica en estado sólido? ¿Y en estado líquido?

PROBLEMA 1.- El monóxido de nitrógeno reacciona con oxígeno molecular para dar dióxido de nitrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción: $2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$.

a) Calcula la entalpía estándar de dicha reacción.
b) Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción es $\Delta S = -146{,}4\ J \cdot K^{-1}$, calcula en que rango de temperatura podrá ser espontánea la reacción.
c) Si en la oxidación de cierta cantidad de monóxido de nitrógenos se han desprendido 0,57 kJ, calcula el número de moles de monóxido de nitrógeno que han reaccionado.

DATOS: $\Delta H^o_f\ (NO) = 90{,}25\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H^o_f\ (NO_2) = 33{,}18\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H^o_r = -114{,}14$ KJ; b) T < 779,64 K; c) 0,01 moles; c) 0,01 moles.

PROBLEMA 2.- La reacción del permanganato de potasio con yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico conduce a la formación de sulfato de manganeso II), sulfato de potasio, yodo y agua.

a) Escribe la ecuación química molecular ajustada, indicando qué especie es la oxidante y cuál la reductora.
b) ¿Qué cantidad de yodo se puede obtener cuando se añaden 80 g de yoduro de potasio de una riqueza del 84 % a 60 mL de una disolución de permanganato de potasio 1,2 M en presencia de ácido sulfúrico?

DATOS: A_r (O) = 16,0 u; A_r (S) = 32,0 u; A_r (K) = 39,1 u; A_r (Mn) = 55,0 u; A_r (I) = 127 u.

Resultado: b) 45,72 g I_2.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dados los siguientes metales: cinc, mercurio y níquel, contesta razonadamente las siguientes cuestiones, considerando condiciones estándar en todos los casos:

a) Ordena dichos metales de mayor a menor poder reductor.
b) De estos metales ¿cuál o cuáles podrán reducir al ión Pb^{2+} a Pb?

DATOS: $E^o\ (Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V; $E^o\ (Hg^{2+}/Hg) = 0{,}85$ V; $E^o\ (Ni^{2+}/Ni) = -0{,}25$ V; $E^o\ (Pb^{2+}/Pb) = -0{,}13$ V.

CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Escribe la configuración electrónica del alcalinotérreo del 5º período e indica de que elemento se trata.
b) Escribe la configuración electrónica del ión más estable que forma dicho elemento.

c) Escribe la fórmula del compuesto que formará dicho elemento con el segundo elemento del grupo de los halógenos, indica que tipo de enlace presentará dicho compuesto y que estado de agregación tendrá a temperatura ambiente.

CUESTIÓN 3.- Indica si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, justificando en cada caso la respuesta:

a) La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.

b) Una reacción endotérmica en la que se produce un aumento de orden no puede ser nunca espontánea.

PROBLEMA 1.- a) Escribe la ecuación química ajustada y la expresión de la constante de solubilidad correspondiente al equilibrio de solubilidad del sulfato de plata.

b) 100 mL de una disolución de sulfato de sodio 0,2 M se mezclan con 100 mL de una disolución 0,8 M de nitrato de plata. Considerando los volúmenes aditivos ¿cuáles serían las concentraciones de los iones sulfatos y de los iones plata en la nueva disolución?

c) Precipitará el sulfato de plata?

DATOS: K_{ps} (Ag_2SO_4) = $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: a) $[SO_4^{2-}] = 0,1$ M, $[Ag^+] = 0,4$ M; b) Hay precipitación.

PROBLEMA 2.- Una disolución de ácido acético (etanoico) 10^{-1} M está disociada en 1,34 %.

a) Calcula la constante de acidez del ácido acético y el pH de la disolución anterior.

b) Explica como se modifica el equilibrio de disociación de este ácido al añadir una disolución de acetato de sodio.

c) Calcula el pH resultante si a 200 mL de la disolución de ácido acético se le añaden 0,06 moles de acetato de sodio, considerando que no se modifica el volumen de la disolución.

Resultado: a) $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$; pH = 2,873; c) pH = 5,215.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para una disolución de un ácido HA, de $K_a = 10^{-5}$, justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, sin necesidad de hacer cálculos y escribiendo el equilibrio correspondiente:

a) Su grado de disociación no puede ser igual a la unidad.
b) Cuando se hidroliza con una base fuerte, como NaOH, el pH en el punto de equivalencia es menor que 7.
c) El pH de una disolución 10^{-2} M de este ácido es 2.

Solución:

a) Verdadera. Por tratarse de un ácido débil, el valor de la constante de acidez lo indica, el equilibrio de ionización o disociación se encuentra desplazado hacia la izquierda, por lo que, el grado de ionización o disociación del ácido es menor de la unidad, pues este valor solo corresponde a los ácidos muy fuertes que se encuentran totalmente ionizados o disociados.

b) Falsa. El ácido reacciona con la base formando la sal NaA, que en disolución acuosa se disocia en sus iones según el equilibrio: $NaA + H_2O \rightarrow A^-(ac) + Na^+(ac)$, y por ser el catión Na^+ (ac) el ácido conjugado extremadamente débil de la base fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, mientras que el anión A^-, base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HA, sufre hidrólisis según el equilibrio:

$A^- + H_2O \leftrightarrows HA + OH^-$, lo que indica que se produce un incremento en la concentración de los iones hidróxidos, siendo el pH de la disolución básico, es decir, superior a 7 (pH > 7).

c) Falsa. El pH de una disolución acuosa de un ácido débil es el menos logaritmos de la concentración de iones oxonios, es decir, $pH = -\log H_3O^+$, y como el ácido es débil y no se encuentra totalmente ionizado, la concentración de los iones oxonios en el equilibrio es inferior a 0,01, es decir, $[H_3O^+] < 0{,}01$, por lo que el pH de la disolución será superior al valor 2.

PROBLEMA 1.- El monóxido de nitrógeno reacciona con oxígeno molecular para dar dióxido de nitrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción: $2\ NO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$.

a) Calcula la entalpía estándar de dicha reacción.
b) Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción es $\Delta S = -146{,}4\ J \cdot K^{-1}$, calcula en que rango de temperatura podrá ser espontánea la reacción.
c) Si en la oxidación de cierta cantidad de monóxido de nitrógenos se han desprendido 0,57 kJ, calcula el número de moles de monóxido de nitrógeno que han reaccionado.

DATOS: $\Delta H^o_f\ (NO) = 90{,}25\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H^o_f\ (NO_2) = 33{,}18\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Solución:

a) La entalpía estándar de los elementos químicos es cero, por lo que la entalpía estándar de la reacción propuesta es:

$$\Delta H^o_r = \sum a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \sum b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos} = 2\ moles \cdot \Delta H^o_f\ (NO_2) - 2\ moles \cdot \Delta H^o_f\ (NO) =$$
$$= 2\ moles \cdot 33{,}18\ kJ \cdot mol^{-1} - 2\ moles \cdot 90{,}25\ kJ \cdot mol^{-1} = -114{,}14\ KJ.$$

b) Una reacción es espontánea cuando su variación de la energía libre de Gibbs es negativa, es decir, cuando se cumple que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Al ser el valor de la variación de entropía $-146{,}4\ J \cdot K^{-1}$, $= -0{,}1464\ kJ \cdot K^{-1}$, y llevando este valor junto al obtenido en el apartado anterior para la entalpía de reacción a la expresión anterior, despejando T y operando, se obtiene el valor: $\Delta G = -114{,}14\ kJ - T \cdot (-0{,}1464\ kJ \cdot K^{-1}) < 0$, de donde:

$T.\ 0{,}1464\ kJ \cdot K^{-1} < 114{,}14\ kJ \Rightarrow T < \frac{114{,}14 kJ}{0{,}1464} < 779{,}64\ K$. Luego, la reacción es espontánea por debajo de los 779,64 K.

La reacción es espontánea por debajo de 779,6 K.

c) ΔH^oreacción = -114,14 KJ /2 moles de NO; -0,57 KJ x 2 moles de NO / -114,14 KJ = 0,01 moles de NO que han reaccionado al desprenderse 0,57KJ.

Resultado: a) $\Delta H^o_r = -114{,}14$ KJ; b) T < 779,64 K; c) 0,01 moles; c) 0,01 moles.

PROBLEMA 2.- La reacción del permanganato de potasio con yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico conduce a la formación de sulfato de manganeso II), sulfato de potasio, yodo y agua.

a) Escribe la ecuación química molecular ajustada, indicando qué especie es la oxidante y cuál la reductora.

b) ¿Qué cantidad de yodo se puede obtener cuando se añaden 80 g de yoduro de potasio de una riqueza del 84 % a 60 mL de una disolución de permanganato de potasio 1,2 M en presencia de ácido sulfúrico?

DATOS: A_r (O) = 16,0 u; A_r (S) = 32,0 u; A_r (K) = 39,1 u; A_r (Mn) = 55,0 u; A_r (I) = 127 u.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $2\ I^- - 2\ e^- \rightarrow I_2$;

Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$;

Multiplicando las semirreacciones de oxidación por 5 y la de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$10\ I^- - 10\ e^- \rightarrow 5\ I_2$;

$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$;

$2\ MnO_4^- + 10\ I^- + 16\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ I_2 + 8\ H_2O$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada:

$2\ KMnO_4 + 10\ KI + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 6\ K_2SO_4 + 5\ I_2 + 8\ H_2O$.

La especie oxidante es el $KMnO_4$ por oxidar al KI, y la especie reductora es el KI por reducir al $KMnO_4$.

b) Los moles de yoduro y permanganato que se emplean son:

$$n\ (KI) = 80\ g\ muestra \cdot \frac{84\ g\ KI}{100\ g\ muestra} \cdot \frac{1\ mol\ KI}{166\ g\ KI} = 0{,}41 \text{ moles};$$

$n\ (KMnO_4) = M \cdot V = 1{,}2 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0{,}060\ L = 0{,}072$ moles.

Como la estequiometría de la reacción indica que por cada 2 moles de permanganato reaccionan 10 moles de yoduro, se determina que es el permanganato la especie que se encuentra como reactivo limitante, es decir, es el que se encuentra por defecto. En efecto, se necesitarían:

$$0{,}41 \text{ moles KI} \cdot \frac{2\ moles\ KMnO_4}{10\ moles\ KI} = 0{,}082 \text{ moles de } KMnO_4$$ que es superior a los 0,072 moles que se tienen. Luego, los moles de yodo que se obtienen son:

$$0{,}072 \text{ moles } KMnO_4 \cdot \frac{5\ moles\ I_2}{2\ moles\ KMnO_4} \cdot \frac{254\ g\ I_2}{1\ mol\ I_2} = 45{,}72 \text{ g } I_2.$$

Resultado: b) 45,72 g I_2.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Indica si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas, justificando en cada caso la respuesta:

a) La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.

b) Una reacción endotérmica en la que se produce un aumento de orden no puede ser nunca espontánea.

Solución:

a) Verdadera. El catalizador, si es positivo, es una sustancia que participa en reacciones intermedias y no se consume durante la reacción, proporcionando a ésta un camino alternativo al hacer disminuir energía de activación. Como consecuencia de ello, incrementa la velocidad de reacción.

En un equilibrio químico, la velocidad de la reacción directa e inversa tiene el mismo valor, y el aumento o velocidad de las reacciones directa e inversa no influye, para nada, en el valor de la constante de equilibrio.

b) Verdadera. Si la reacción es endotérmica $\Delta H > 0$, y si además se produce un aumento de orden su $\Delta S < 0$.

Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre es menor que cero, $\Delta G < 0$, y de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, se comprueba que si a una cantidad positiva se le suma otra [$(-T \cdot \Delta S)$ es positivo], la variación de energía libre nunca puede ser negativa, es decir, $\Delta G > 0$.

PROBLEMA 1.- a) Escribe la ecuación química ajustada y la expresión de la constante de solubilidad correspondiente al equilibrio de solubilidad del sulfato de plata.

b) 100 mL de una disolución de sulfato de sodio 0,2 M se mezclan con 100 mL de una disolución 0,8 M de nitrato de plata. Considerando los volúmenes aditivos ¿cuáles serían las concentraciones de los iones sulfatos y de los iones plata en la nueva disolución?

c) Precipitará el sulfato de plata?

DATOS: K_{ps} (Ag_2SO_4) = $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La ecuación de solubilidad del sulfato de plata es: Ag_2SO_4 (s) $\leftrightarrows$ 2 Ag^+ (ac) + SO_4^{2-} (ac), y la expresión de su constante de solubilidad es: $K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$, siendo S la solubilidad de la sal en disolución..

b) Los moles de la sal Na_2SO_4, completamente ionizada en disolución, y de $AgNO_3$, también completamente ionizada en disolución, son:

n (Na_2SO_4) = M · V = 0,2 moles · L^{-1} · 0,1 L = 0,02 moles;

n ($AgNO_3$) = M´ · V´ = 0,8 moles · L^{-1} · 0,1 L = 0,08 moles.

Al ser el volumen total de la disolución 200 mL = 0,2 L, la concentración de los iones sulfato y plata en la disolución son: $[SO_4^{2-}] = \frac{moles}{volumen} = \frac{0,02\ moles}{0,2\ L} = 0,1$ M y $[Ag^+] = = \frac{0,08\ moles}{0,2\ L} = 0,4$ M.

c) Para que precipite el sulfato de plata es necesario que se cumpla: Kps < $[Ag^{2+}]^2 \cdot [SO_4^{2-}]$, y al sustituir valores y operar se cumple que: $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-5} < 0,4^2 \cdot 0,1 = 0,016$, lo que indica que se produce precipitación.

Resultado: a) $[SO_4^{2-}]$ = 0,1 M, $[Ag^+]$ = 0,4 M; b) Hay precipitación.

PROBLEMA 2.- Una disolución de ácido acético (etanoico) 10^{-1} M está disociada en 1,34 %.

a) Calcula la constante de acidez del ácido acético y el pH de la disolución anterior.

b) Explica como se modifica el equilibrio de disociación de este ácido al añadir una disolución de acetato de sodio.

c) Calcula el pH resultante si a 200 mL de la disolución de ácido acético se le añaden 0,06 moles de acetato de sodio, considerando que no se modifica el volumen de la disolución.

Solución:

a) La concentración en el equilibrio de las especies que lo forman son:

	CH_3COOH (aq) + H_2O (l)	$\leftrightarrows$	CH_3COO^- (aq)	+ H_3O^+ (aq)
Concentración en el equilibrio:	0,1 · (1 – 0,0134)		0,1 · 0,0134	0,1 · 0,0134
	0,0987		0,00134	0,00134

Llevando estas concentraciones a la constante de acidez y operando sale el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,00134^2}{0,0987} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

La concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+]$ = 0,00134 M, por lo que el pH de la disolución es: pH = – log $[H_3O^+]$ = – log $1,34 \cdot 10^{-3}$ = 3 – log 1,34 = 3 – 0,127 = 2,873.

b) El acetato de sodio es una sal que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado, y al añadirlo a la disolución anterior se incrementa la concentración de acetato y, por ello, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se forma más ácido acético, hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de iones oxonios y en consecuencia aumentando el pH de la disolución.

c) Si al equilibrio de la disolución inicial de ácido acético se le adiciona 0,06 moles de acetato de sodio, la concentración de cada especie en el equilibrio, sabiendo que la concentración de partida del ión acetato es $M = \frac{moles}{Litros} = \frac{0{,}06\ moles}{0{,}2\ L} = 0{,}3$ M, y que se disocia ácido acético x moles · L^{-1}, es:

$$CH_3COOH\ (aq) + H_2O\ (l) \leftrightarrows CH_3COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Concentración en el equilibrio: $0{,}1 \cdot (1 - x)$ $\quad$ $0{,},3 + x$ $\quad$ x,

que llevadas a la constante de acidez del acético, despreciando la x en los sumandos por ser muy pequeño y operando, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}82\cdot 10^{-5} = \frac{0{,}3\cdot x}{0{,}1} \Rightarrow x = \frac{1{,}82\cdot 10^{-5}\cdot 0{,}1}{0{,}3} = 6{,}1 \cdot 10^{-6}\ M$$, que

al ser la concentración de los iones oxonios proporciona a la disolución el pH:

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6{,}1 \cdot 10^{-6} = 6 - \log 6{,}1 = 6 - 0{,}785 = 5{,}215$.

Resultado: a) $K_a = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$; pH = 2,873; c) pH = 5,215.