UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2015 / ENUNCIADOS
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para los siguientes elementos químicos: Ca, F, Ba, Ga y Br:

a) Ordénalos de forma justificada en orden creciente a su energía de ionización.

b) ¿Qué especie tendrá mayor radio Ca o Ca^{2+}?, ¿Br o Br^{-}? Justifícalo con sus correspondientes configuraciones electrónicas.

CUESTIÓN 2.- Indica razonadamente cuál de las siguientes reacciones es una reacción de óxido-reducción, indicando el agente oxidante y reductor y ajustándola por el método del ión-electrón:

a) $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

b) $CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

CUESTIÓN 3.- Dadas las siguientes sustancias: NH_4^+, $HClO_2$ ($K_a = 1 \cdot 10^{-2}$), CH_3COOH ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) y NH_3 ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

a) Distingue entre ácidos y bases. Ordena los ácidos del más fuerte al más débil de forma justificada.

b) Si sobre una disolución de NH_3 se adiciona otra disolución que contiene iones NH_4^+, ¿cómo se verá afectado el pH de la primera disolución? Justifícalo con el correspondiente equilibrio.

PROBLEMA 1.- La reacción entre aluminio en polvo y óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio (III). Sabiendo que ΔH_f^o del óxido de hierro es – 822,2 kJ · mol^{-1} y la del óxido de aluminio es – 1676 kJ · mol^{-1}, calcula:

a) La variación de entalpía generada en la reacción. Escribe la ecuación ajustada.

b) Si se hacen reaccionar 40,5 gramos de aluminio con 145 gramos de óxido de hierro, ¿cuál es la variación de entalpía en las condiciones de reacción?

c) ¿Cuántos gramos de hierro se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 82%?

DATOS: A_r (Fe) = 55,8 u; A_r (Al) = 27 u; A_r (O) = 16 u.

Resultado: a) ΔH_r = – 853,8 kJ · mol^{-1}; b) ΔH_r = – 640,35,8 kJ; c) 68,63 g Fe.

PROBLEMA 2.- El dióxido de carbono reacciona a 1800ºC según el siguiente equilibrio:

$$CO_2\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows CO\,(g) + H_2O\,(g).$$

En un recipiente de 5 litros se colocan 88 gramos de CO_2 y la cantidad suficiente de H_2 para que cuando se alcance el equilibrio la presión total sea de 120 atm. En la mezcla de equilibrio hay 1,2 moles de agua. Calcula:

a) El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.

b) Las constantes Kp y Kc a 1800ºC.

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

Resultado: a) (CO_2) = 0,8 moles; (H_2) = 0,42 moles; (CO) = (H_2O) = 1,2 moles; b) $K_c = K_p$ = 4,34.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para los siguientes compuestos: $CaCl_2$, BCl_3 y CCl_4:

a) ¿Qué tipo de enlace tienen? ¿Alguno de ellos conducirá la corriente eléctrica en estado líquido?

b) ¿Cómo describiría el enlace de BCl_3 y CCl_4 según la teoría de enlace de valencia?

CUESTIÓN 2.- Explica cómo calcularía la variación de entalpía de formación del dióxido de nitrógeno a partir de las entalpías de los siguientes procesos:

$N_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,NO\,(g)$, ΔH_1

$2NO\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$, ΔH_2

CUESTIÓN 3.- Contesta de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál de los dos siguientes hidróxidos: $Mg(OH)_2$ (Kps = $5{,}6 \cdot 10^{-12}$) y $Al(OH)_3$ (Kps = $3 \cdot 10^{-24}$) será más soluble en agua? Escribe los correspondientes equilibrios de disolución y las expresiones del producto de solubilidad.

b) ¿Qué le sucederá al equilibrio de disolución de $Al(OH)_3$ en los siguientes supuestos?

b1) La adición de una disolución de cloruro de aluminio.

b2) Un aumento del pH por adición de una base.

b3) Una disminución del pH por adición de un ácido.

PROBLEMA 1.- Para la siguiente reacción redox: $KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + H_2O + SO_2$:

a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón e indica cuál es el oxidante y cuál el reductor.
b) Si se parte de 42 gramos de KBr sólido, calcula la concentración de una disolución de ácido sulfúrico necesaria para que reaccione todo el KBr si se adicionan 250 mL de éste ácido.
c) Si se obtienen 25,17 gramos de Br_2, ¿cuál será el rendimiento de la reacción?

DATOS: Masas atómicas: A_r (K) = 39,1 u; A_r (Br) = 79,9 u.

Rendimiento: b) $[H_2SO_4]$ = 1,4 M; c) r = 97,14 %.

PROBLEMA 2.- Una disolución de amoníaco de concentración 0,055 M tiene un pH de 11.

a) Calcula la constante de disociación del amoníaco.

b) Si sobre 1 litro de la disolución anterior adicionamos 5,35 gramos de NH_4Cl (sin cambio de volumen) formando una disolución amortiguadora, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (Cl) = 35,5 u; A_r (H) = 1 u.

Resultado: a) $K_5 = 1,85 \cdot 10^{-5}$; b) pH = 9,008.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Indica razonadamente cuál de las siguientes reacciones es una reacción de óxido-reducción, indicando el agente oxidante y reductor y ajustándola por el método del ión-electrón:

a) $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

b) $CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

Solución:

Una reacción es de oxido-reducción cuando los números de oxidación de sus elementos cambian de valor. Esto sólo ocurre en la reacción a) que es, por ello, una reacción de oxidación-reducción. Sus semirreacciones son:

Semirreacción de oxidación: $2\ Cl^- + 2\ e^- \rightarrow Cl_2$;

Semirreacción de reducción: $MnO_2 + 4\ H^+ - 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$.

Al ser iguales los electrones intercambiados en las semirreacciones anteriores se suman para eliminarlos y se obtiene la reacción iónica ajustada:

$2\ Cl^- + 2\ e^- \rightarrow Cl_2$;

$MnO_2 + 4\ H^+ - 4\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$.

$MnO_2 + 2\ Cl^- + 4\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2\ H_2O$. Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presenta que los $4\ H^+$ corresponden a 4 HCl, queda esta ajustada:

$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$.

Agente o especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, lo que realiza el MnO_2, mientras que agente o especie reductora es la que reduce a otra oxidándose ella, y esto lo realiza el HCl.

PROBLEMA 1.- La reacción entre aluminio en polvo y óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio (III). Sabiendo que ΔH_f^o del óxido de hierro es – 822,2 kJ · mol^{-1} y la del óxido de aluminio es – 1676 kJ · mol^{-1}, calcula:

a) La variación de entalpía generada en la reacción. Escribe la ecuación ajustada.

b) Si se hacen reaccionar 40,5 gramos de aluminio con 145 gramos de óxido de hierro, ¿cuál es la variación de entalpía en las condiciones de reacción?

c) ¿Cuántos gramos de hierro se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 82%?

DATOS: A_r (Fe) = 55,8 u; A_r (Al) = 27 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a) La reacción que tiene lugar es: $2\ Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$.

La variación de la entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$\Delta H_r = \sum a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \sum a \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos}$, y teniendo presente que los elementos químicos no tienen entalpía estándar de formación, sustituyendo valores y operando:

$\Delta H_r = \Delta H^o_f (Al_2O_3) - \Delta H^o_f (Fe_2O_3) = -1.676\ kJ \cdot mol^{-1} + 822{,}2)\ kJ \cdot mol^{-1} = -853{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$.

b) Los moles de Al y Fe_2O_3 que se utilizan son: $n\ (Al) = \dfrac{gramos}{masa\ molar} = \dfrac{40{,}5\ g}{27\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}5$ moles;

$n\ (Fe_2O_3) = \dfrac{gramos}{masa\ molar} = \dfrac{145\ g}{159{,}6\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}91$ moles.

Al ser la estequiometría de la reacción 2 a 1, ello indica que el reactivo limitante es el Al, por lo que se consume todo él y de Fe_2O_3 0,75 moles, siendo la variación de entalpía que se produce:

$$0{,}75\ moles\ Fe_2O_3 \cdot \frac{-853{,}8\ kJ}{1\ mol\ Fe_2O_3} = -640{,}35\ kJ.$$

c) Si la reacción indica que 2 moles de Al producen 2 moles de Fe, la reacción de 1,5 moles de Al producirán 1,5 moles de Fe, pero al ser la reacción del 82 %, los moles reales de Fe que se obtienen son 1,5 moles · 0,82 = 1,23 moles, a los que corresponden la masa:

$$1{,}23\ moles\ Fe \cdot \frac{55{,}8\ g}{1\ mol} = 68{,}63\ g\ de\ Fe.$$

Resultado: a) ΔH_r = – 853,8 kJ · mol^{-1}; b) ΔH_r = – 640,35,8 kJ; c) 68,63 g Fe.

PROBLEMA 2.- El dióxido de carbono reacciona a 1800ºC según el siguiente equilibrio:

$$CO_2\ (g) + H_2\ (g) \leftrightharpoons CO\ (g) + H_2O\ (g).$$

En un recipiente de 5 litros se colocan 88 gramos de CO_2 y la cantidad suficiente de H_2 para que cuando se alcance el equilibrio la presión total sea de 120 atm. En la mezcla de equilibrio hay 1,2 moles de agua. Calcula:

a) El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.

b) Las constantes Kp y Kc a 1800ºC.

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

Solución:

a) Los moles de CO_2 iniciales son: n (CO_2) = $\frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{88\ g}{44\ g \cdot mol^{-1}}$ = 2 moles.

Si en el equilibrio aparecen 1,2 moles de agua ello indica que de CO también hay en el equilibrio 1,2 moles, quedando de CO_2 en el equilibrio 2 – 1,2 = 0,8 moles.

De la ecuación de estado de los gases ideales se despeja los moles, se sustituyen valores y se opera, obteniéndose los moles totales de las distintas especies en el equilibrio:

P · V = n · R · T ⇒ n = $\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{120\ atm \cdot 5\ L}{0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2073\ K}$ = 3,62 moles totales, de los que de H_2 son: 3,62 – (0,8 + 1,2 + 1,2) = 0,42 moles.

b) La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

[CO_2] = $\frac{moles}{V} = \frac{0{,}8\ moles}{5\ L}$ = 0,16 M; [H_2] = $\frac{moles}{V} = \frac{0{,}42\ moles}{5\ L}$ = 0,083 M;

[CO] = [H_2O] = $\frac{moles}{V} = \frac{1{,}2\ moles}{5\ L}$ = 0,24 M, que llevadas a la constante de equilibrio K_c y operando sale: $K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{0{,}24^2\ M^2}{0{,}16\ M \cdot 0{,}083\ M}$ = 4,34.

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_p.

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como Δn = 0, el valor de K_p es el mismo que el de K_c, pues cualquier valor elevado a cero es la unidad, es decir, K_p = 4,34.

Resultado: a) (CO_2) = 0,8 moles; (H_2) = 0,42 moles; (CO) = (H_2O) = 1,2 moles; b) $K_c = K_p$ = 4,34.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Contesta de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál de los dos siguientes hidróxidos: Mg (OH)$_2$ (K_{ps} = 5,6 · 10^{-12}) y Al (OH)$_3$ (K_{ps} = 3 · 10^{-24}) será más soluble en agua? Escribe los correspondientes equilibrios de disolución y las expresiones del producto de solubilidad.

b) ¿Qué le sucederá al equilibrio de disolución de Al (OH)$_3$ en los siguientes supuestos?

1.- La adición de una disolución de cloruro de aluminio.

2.- Un aumento del pH por adición de una base.

3.- Una disminución del pH por adición de un ácido.

Solución:

a) La constante del producto de solubilidad de una sustancia depende de los valores de los exponentes de las concentraciones iónicas en disolución, por lo que, para determinar cuál de dos o más sustancias es más soluble en agua, a partir del producto de solubilidad en función de las solubilidades, se determina el valor de estas y la de mayor valor corresponde al compuesto más soluble.

En efecto, el equilibrio de solubilidad de cada una de las sustancias es:

$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\ OH^-$; $Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3\ OH^-$, y siendo S y S´ la solubilidad de $Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$, las correspondientes constantes de equilibrio son:

K_{ps}[Mg (OH)$_2$] = S · (2 · S)^2 = 4 · S^3; K_{ps} [Al (OH)$_3$] = S´ · (3 · S´)^3 = 27 · S´^{4}.

Despejando la solubilidad S y S´ de cada una de las expresiones anteriores y operando:

K_{ps} [Mg(OH)$_2$] = 4 · S^3 ⇒ 5,6 · 10^{-12} = 4 · S^3 ⇒ S = $\sqrt[3]{\frac{5{,}6\cdot 10^{-12}}{4}}$ = 1,4 · 10^{-4} M.

K_{ps} [Al (OH)$_3$] = 27 · S´^{4} ⇒ 3 · 10^{-24} = 27 · S´^{4} ⇒ S´ = $\sqrt[4]{\frac{3\cdot 10^{-24}}{27}}$ = 5,8 · 10^{-7} M.

Luego, al ser menor S´ que S se deduce que el hidróxido más soluble en agua es el Mg (OH)$_2$.

b) 1.- Si se le adiciona $AlCl_3$, sal totalmente soluble en agua, se incrementa la concentración de iones Al^{3+} y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la solubilidad del compuesto poco soluble.

2.- El aumentar el pH de la disolución significa que se incrementa la concentración de iones OH^- por la adición, a la disolución, de una base. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haya de disminuir la concentración de iones Al^{3+}, consiguiéndolo al desplazarse hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la solubilidad del hidróxido.

3.- Ocurre lo contrario que en el caso anterior, es decir, al añadir protones, H^+, estos reaccionan con los iones OH^- para da agua, disminuyendo su concentración en la disolución, por lo que el equilibrio, para mantener constante K_{ps}, se desplaza hacia la derecha incrementando la solubilidad del hidróxido.

PROBLEMA 1.- Para la siguiente reacción redox: KBr + H_2SO_4 → K_2SO_4 + Br_2 + H_2O + SO_2:

a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón e indica cuál es el oxidante y cuál el reductor.

b) Si se parte de 42 gramos de KBr sólido, calcula la concentración de una disolución de ácido sulfúrico necesaria para que reaccione todo el KBr si se adicionan 250 mL de éste ácido.

c) Si se obtienen 25,17 gramos de Br_2, ¿cuál será el rendimiento de la reacción?

Datos: Masas atómicas: A_r (K) = 39,1 u; A_r (Br) = 79,9 u.

Solución:

a) Las semirreacciones redox que se producen son:

Semirreacción de oxidación: 2 Br^- – 2 e^- → Br_2;

Semirreacción de reducción: SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- → SO_2 + 2 H_2O.

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

2 Br^- – 2 e^- → Br_2;

SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- → SO_2 + 2 H_2O.

2 Br^- + SO_4^{2-} + 4 H^+ → Br_2 + SO_2 + 2 H_2O, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, teniendo presente que los 4 H^+ corresponden a 2 H_2SO_4, queda la ecuación ajustada:

2 KBr + 2 H_2SO_4 → K_2SO_4 + Br_2 + 2 H_2O + SO_2.

b) La estequiometría de la reacción es 1 a 1, por lo que, determinando los moles de KBr de los que se parten, se conocen los moles de H_2SO_4 que se necesitan para la reacción completa del KBr, y de los moles de ácido la concentración de la disolución.

Moles de KBr: n (KBr) = $\frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{42\ g}{119\ g\cdot mol^{-1}}$ = 0,35 moles, siendo estos moles los que se necesitan de ácido sulfúrico, luego la concentración molar de la disolución del ácido es:

[H_2SO_4] = $\frac{moles}{volumen} = \frac{0{,}35\ moles}{0{,}250\ L}$ = 1,4 M.

c) La estequiometría para la obtención del bromo es 2 a 1, por lo que los moles de Br_2 que deben obtenerse a partir de la cantidad indicada de KBr, es la mitad que en el apartado anterior, es decir, n (Br_2) = $\frac{0{,}35}{2}$ = 0,175 moles, pero si se han obtenido $\frac{27{,}15\ g}{159{,}8\ g\cdot mol^{-1}}$ = 0,17 moles, el rendimiento de la reacción es: r = $\frac{0{,}17}{0{,}35}\cdot 100$ = 48,57 %.

Rendimiento: b) [H_2SO_4] = 1,4 M; c) r = 48,57 %.

PROBLEMA 2.- Una disolución de amoníaco de concentración 0,055 M tiene un pH de 11.

a) Calcula la constante de disociación del amoníaco.

b) Si sobre 1 litro de la disolución anterior adicionamos 5,35 gramos de NH_4Cl (sin cambio de volumen) formando una disolución amortiguadora, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (Cl) = 35,5 u; A_r (H) = 1 u.

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 11 su pOH es 14 – pH = 14 – 11 = 3, y la concentración de iones OH^- es: $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3}$ M. La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

	NH_3 (aq) + H_2O (l)	⇆	NH_4^+ (aq)	+	OH^- (aq)
Concentración en el equilibrio:	0,055 – 0,001		0,001		0,001
	0,054		0,001		0,001

que sustituidas en la constante básica, K_b, del amoníaco y operando se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0{,}001^2}{0{,}054} = 1{,}85 \cdot 10^{-5}.$$

b) Los moles de sal que se añade a la disolución son:

$$n = \frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{5{,}35\ g}{51{,}5\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}1 \text{ moles.}$$

El amoniaco en disolución se encuentra muy poco ionizado, siendo su concentración en el equilibrio la misma que la de la disolución, es decir, 0,055 M, mientras que la del ión NH_4^+ es la que corresponde a la sal añadida al litro de disolución, es decir, 0,1 M, y llevando estos valores a la constante de basicidad del amoniaco, despejando la concentración de iones hidróxidos y operando, se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow [OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}055}{0{,}1} = 1{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ M, siendo el pOH}$$

de la disolución: pOH = – log $[OH^-]$ = – log 1,02 · 10^{-5} = 5 – log 1,02 = 5 – 0,008 = 4,992, y el pH: pH = 14 – pOH = 14 – 4,992 = 9,008.

Resultado: a) $K_d = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$; b) pH = 9,008.