UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – SEPTIEMBRE 2013 / ENUNCIADOS
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

a) La primera energía de ionización del silicio, Si, es mayor que la del calcio, Ca, y menor que la del cloro, Cl.
b) El elemento de Z = 26 en su estado fundamental tiene cuatro electrones desapareados.
c) La molécula de trifluoruro de boro es polar, ya que el flúor es más electronegativo que el boro.

CUESTIÓN 2.- Se dispone de tres disoluciones de la misma concentración de hidróxido de sodio, amoniaco y ácido clorhídrico. Explica cómo será el pH de las disoluciones resultantes (ácido, básico o neutro) en los siguientes casos, escribiendo las correspondientes ecuaciones químicas.

a) Se mezclan volúmenes iguales de ácido clorhídrico y amoniaco.
b) Se mezclan un volumen V de hidróxido de sodio con un volumen 2 V de ácido clorhídrico.

CUESTIÓN 3.- La reacción A (g) + B (g) → C (g) tiene la siguiente ecuación de velocidad: $v = k \cdot [B]^2$. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuáles son los órdenes parciales de la reacción respecto a A y B y cuál es el orden global de la reacción?
b) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si se reduce a la mitad la concentración de A, manteniendo constante la concentración de B?
c) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si se duplica la concentración de B?

PROBLEMA 1.- A 8 mL de una disolución de ácido fórmico (metanoico) 5 M se le añade agua para preparar 200 mL de una disolución diluida, en la que el ácido fórmico está disociado un 3,2 %.

a) Calcula la concentración de la disolución diluida.
b) Escribe el equilibrio de disociación y calcula el pH de la disolución diluida.
c) Calcula la constante de acidez del ácido fórmico.

Resultado: a) [HCOOH] = 0,2 M; b) pH = 2,19; c) $K_a = 2{,}155 \cdot 10^{-4}$.

PROBLEMA 2.- El dióxido de manganeso reacciona con aluminio dando lugar a manganeso y oxido de aluminio según la siguiente reacción: $3\ MnO_2\ (s) + 4\ Al\ (s) \rightarrow 3\ Mn\ (s) + 2\ Al_2O_3\ (s)$

a) Calcula la entalpía de reacción en condiciones estándar, sabiendo que las entalpías estándar de formación del dióxido de manganeso y del óxido de aluminio son, respectivamente, – 520 kJ · mol^{-1} y – 1676 kJ · mol^{-1}.

b) Calcula la cantidad de energía puesta en juego en condiciones estándar, cuando reaccionan 87 g de dióxido de manganeso con 54 g de aluminio.

DATOS: A_r (O) = 16,0 u; A_r (Al) = 27,0 u; A_r (Mn) = 55,0 u.

Resultado: a) ΔH_r = – 1.792 kJ · mol^{-1}; b) Q = – 597,3 kJ.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Explica, escribiendo las correspondientes ecuaciones químicas ajustadas, las reacciones que se pueden producir cuando se añade polvo de cinc a disoluciones de concentración 1 M de:

a) Iones Mg^{2+}.
b) Iones Ni^{2+}.
c) Iones Cu^{2+}.

DATOS: Potenciales de reducción: Eº (Ni^{2+}/Ni) = – 0,25 V; Eº (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; Eº (Mg^{2+}/Mg) = – 2,36 V; Eº (Zn^{2+}/Zn) = – 0,76 V.

CUESTIÓN 2.- Explica si las siguientes afirmaciones son correctas, utilizando el concepto de desplazamiento del equilibrio químico y escribiendo los equilibrios correspondientes.

a) El pH de una disolución de ácido acético en agua aumenta si se le añade una disolución de acetato de sodio.
b) La dimerización del dióxido de nitrógeno gaseoso a tetraóxido de dinitrógeno gaseoso se ve favorecida a presiones altas.

CUESTIÓN 3.- Dados los elementos A y B de Z = 20 y 35 respectivamente:

a) Escribe sus configuraciones electrónicas en su estado fundamental e indica de qué elementos se trata y a que grupo y período pertenecen.
b) Compara justificadamente el radio atómico de A respecto a B.
c) Escribe la fórmula del compuesto binario que formarían A y B, indica que tipo de enlace existirá entre dichos elementos y su posible estado de agregación a temperatura ambiente. Razona la respuesta.

PROBLEMA 1.- A 100 ºC el bromuro de nitrosilo (NOBr) se descompone según el siguiente equilibrio: $NOBr\ (g) \leftrightarrows 2\ NO\ (g) + Br_2\ (g)$. En un recipiente de 4 L se introducen 440 g de bromuro de nitrosilo y se calienta hasta 100 ºC, observándose que, al alcanzar el equilibrio, la presión en el recipiente es de 41,5 atm. Calcula:

a) El número de moles de cada especie en la mezcla.
b) K_p.

DATOS: A_r (O) = 16,0 u; A_r (N) = 14,0 u; A_r (Br) = 80,0 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Resultado: a) NOBr = 1,14 moles; NO = 2,86 moles; Br_2 = 1,43 moles; b) K_p = 68,75.

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos disoluciones, una de ácido nítrico 0,01 M y otra de hidróxido de bario, base fuerte que está completamente disociada, cuyo pH es 13.

a) Calcula la concentración de la disolución de hidróxido de bario.
b) Escribe la ecuación química ajustada correspondiente al proceso de neutralización de ácido nítrico e hidróxido de bario y calcula qué volumen de la disolución de hidróxido de bario es necesario para neutralizar 150 mL de la disolución de ácido nítrico.

Resultado: a) [$Ba(OH)_2$] = 0,05 M; b) V = 15 mL.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

a) La primera energía de ionización del silicio, Si, es mayor que la del calcio, Ca, y menor que la del cloro, Cl.

b) El elemento de Z = 26 en su estado fundamental tiene cuatro electrones desapareados.

c) La molécula de trifluoruro de boro es polar, ya que el flúor es más electronegativo que el boro.

Solución:

a) Verdadera. El silicio y el cloro se encuentran en el tercer periodo, grupos 14 y 17, y por encontrarse el electrón a arrancar más fuertemente retenido por el núcleo en el átomo de cloro (el electrón más externo se encuentra en el mismo nivel energético en los elementos del mismo período), que en el átomo de silicio, es claro que la primera energía de ionización del silicio sea inferior a la del cloro. El calcio se encuentra en el cuarto periodo grupo 2, estando el electrón más externo menos fuertemente retenido por el núcleo del átomo (se halla en un nivel energético más alejado del núcleo), y por ello, posee una primera energía de ionización menor que los átomos de los elementos anteriores. Es decir, E.I. (Ca) < E. I. (Si) < E. I. (Cl).

b) Verdadera. La configuración electrónica del elemento Z = 26 es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$, en la que aparecen 6 electrones ocupando 5 orbitales 3d.

Recordando el principio de máxima multiplicidad de Hund, los orbitales se van llenando desapareadamente, es decir, se va colocando cada electrón en un orbital 3d distinto, y cuando en cada orbital ya hay un electrón, entonces comienzan a llenarse dichos orbitales. Luego, es fácil deducir que en el átomo propuesto existen 4 electrones desapareados.

c) Falsa. Debido a la diferencia de electronegatividad entre el flúor y el boro, los enlaces flúor-boro son polares, $F^{\delta-}$ — $B^{\delta+}$. Ahora bien, por ser la geometría de la molécula trifluoruro de boro plana trigonal, con ángulos de enlace de 120º, su momento dipolar resultante, suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, es cero, siendo la molécula, por ello, apolar.

CUESTIÓN 3.- La reacción A (g) + B (g) → C (g) tiene la siguiente ecuación de velocidad: $v = k \cdot [B]^2$. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuáles son los órdenes parciales de la reacción respecto a A y B y cuál es el orden global de la reacción?

b) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si se reduce a la mitad la concentración de A, manteniendo constante la concentración de B?

c) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si se duplica la concentración de B?

Solución:

a) Orden de una reacción respecto de uno de sus reactivos es el exponente al que se encuentra elevado la concentración del mismo en la ecuación de la velocidad. En este caso, el orden parcial de A es cero por no aparecer en la expresión de la velocidad, mientras que el de B es 2 por ser el exponente al que se encuentra elevada la concentración en la expresión de la velocidad.

Orden total de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en su ecuación de velocidad. En este supuesto es 2.

b) Al no aparece A en la ecuación de velocidad, la reducción de su concentración no modifica el valor de la velocidad de la reacción.

c) Al duplicar la concentración de B y encontrarse ésta elevada al cuadrado, la velocidad se ve incrementada en su valor cuatro veces más, es decir, $v = k \cdot [2 \cdot B]^2 = 4 \cdot k \cdot [B]^2 = 4 \cdot v$.

PROBLEMA 2.- El dióxido de manganeso reacciona con aluminio dando lugar a manganeso y oxido de aluminio según la siguiente reacción: $3\ MnO_2\ (s) + 4\ Al\ (s) \rightarrow 3\ Mn\ (s) + 2\ Al_2O_3\ (s)$

a) Calcula la entalpía de reacción en condiciones estándar, sabiendo que las entalpías estándar de formación del dióxido de manganeso y del óxido de aluminio son, respectivamente, – 520 kJ · mol^{-1} y – 1676 kJ · mol^{-1}.

b) Calcula la cantidad de energía puesta en juego en condiciones estándar, cuando reaccionan 87 g de dióxido de manganeso con 54 g de aluminio.

DATOS: A_r (O) = 16,0 u; A_r (Al) = 27,0 u; A_r (Mn) = 55,0 u.

Solución:

a) La entalpía de reacción de obtiene aplicando la expresión:

$\Delta H^o_r = \Sigma a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos} = 2 \cdot \Delta H^o_f\ [Al_2O_3)\ (s)] - 3 \cdot \Delta H^o_f\ [(MnO_2\ (s)]$, puesto que los elementos simples no tienen entalpía estándar de formación.

Sustituyendo valores y operando:

$\Delta H^o_r = 2 \cdot (-1.676)$ kJ · mol^{-1} – 3 · (– 520) kJ · mol^{-1} = – 1.792 kJ · mol^{-1}.

b) La estequiometría de la ecuación química indica que 3 moles de MnO_2 reaccionan con 4 moles de Al, y desprenden 1.792 kJ, luego, determinando el reactivo limitante puede determinarse la energía que se desprende.

Los moles que se utilizan de MnO_2 son: 87 g $MnO_2 \cdot \frac{1 mol MnO_2}{87 g MnO_2} = 1$ mol, y los que se emplean de Al son: 54 g Al $\cdot \frac{1\ mol\ Al}{27\ g\ Al} = 2$ moles.

Al ser el reactivo limitante el MnO_2, ello indica que es el que se consume totalmente y a partir del cuál se determina la energía puesta en juego, cuyo valor es:

$-1.792\ kJ \cdot \frac{-1.792 kJ}{3} = -597{,}3$ kJ.

Resultado: a) ΔH_r = – 1.792 kJ · mol^{-1}; b) Q = – 597,3 kJ.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Explica, escribiendo las correspondientes ecuaciones químicas ajustadas, las reacciones que se pueden producir cuando se añade polvo de cinc a disoluciones de concentración 1 M de:

a) Iones Mg^{2+}.
b) Iones Ni^{2+}.
c) Iones Cu^{2+}.

DATOS: Potenciales de reducción: E° (Ni^{2+}/Ni) = – 0,25 V; E° (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; E° (Mg^{2+}/Mg) = – 2,36 V; E° (Zn^{2+}/Zn) = – 0,76 V.

Solución:

a) En el magnesio, con un potencial estándar de reducción más negativo que el del cinc, su especie reducida posee una gran fuerza reductora y no puede reducir al cinc, por lo que, la reacción $Mg^{2+} + Zn \rightarrow Mg + Zn^{2+}$ no es posible. En efecto, determinando el potencial de la reacción (pila), si es positivo la reacción se produce y si es negativo no tiene lugar:

$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$ = – 2,36 V – (– 0,76) V = – 1,6 V, es decir, la reacción no se produce.

b) En este caso ocurre al contrario que en el anterior, es decir, el potencial estándar de reducción del níquel es menos negativo que el del cinc, por lo que, su especie oxidada posee un mayor poder oxidante y oxida al cinc, siendo posible la reacción $Ni^{2+} + Zn \rightarrow Ni + Zn^{2+}$. El potencial de la pila es:

$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$ = – 0,25 V – (– 0,76) V = 0,51 V, lo que indica que la reacción se realiza.

c) Al igual que en el apartado b), el potencial estándar de reducción del cobre es más positivo que el del cinc, siendo su especie oxidada la que oxida al cinc metálico, produciéndose la reacción:

$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$. El potencial de la pila indica que, en efecto, la reacción se realiza:

$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$ = 0,34 V – (– 0,76) V = 1,1 V, lo que indica que la reacción ocurre.

CUESTIÓN 2.- Explica si las siguientes afirmaciones son correctas, utilizando el concepto de desplazamiento del equilibrio químico y escribiendo los equilibrios correspondientes.

a) El pH de una disolución de ácido acético en agua aumenta si se le añade una disolución de acetato de sodio.

b) La dimerización del dióxido de nitrógeno gaseoso a tetraóxido de dinitrógeno gaseoso se ve favorecida a presiones altas.

Solución:

a) Verdadera. El ácido acético, débil, se encuentra en disolución parcialmente ionizado:

$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$, y si a su disolución se le añade otra disolución de la sal acetato de sodio, completamente disociada, $NaCH_3COO \leftrightarrows CH_3COO^- + Na^+$, se incrementa la concentración de iones acetato, y por el principio de Le Chatelier, el equilibrio reacciona a la alteración producida desplazándose hacia la izquierda, lo que provoca la disminución de la concentración de iones oxonios, H_3O^+, y el aumento del pH de la disolución.

b) Verdadera. Si en un equilibrio se aumenta la presión disminuye el volumen y, por ello, se incrementa la concentración molar de los gases, respondiendo el equilibrio a la alteración producida desplazándose en el sentido de disminuir la concentración de los gases, es decir, en el sentido en el que aparece un menor número de moles. Luego, el equilibrio $2\ NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$ se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la dimerización del dióxido de nitrógeno.

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos disoluciones, una de ácido nítrico 0,01 M y otra de hidróxido de bario, base fuerte que está completamente disociada, cuyo pH es 13.

a) Calcula la concentración de la disolución de hidróxido de bario.

b) Escribe la ecuación química ajustada correspondiente al proceso de neutralización de ácido nítrico e hidróxido de bario y calcula qué volumen de la disolución de hidróxido de bario es necesario para neutralizar 150 mL de la disolución de ácido nítrico.

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 13, ello indica que el pOH de la misma es 14 – 13 = 1, que es la concentración de iones hidróxidos, OH^-, es decir, $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-1}$ M, pero como en la ecuación de disociación de la base se produce doble número de moles de iones hidróxidos que de base inicial: $Ba(OH)_2 \leftrightarrows Ba^{2+} + 2\ OH^-$, ello indica que la concentración de la disolución acuosa de la base es la mitad, 0,05 M.

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:

$Ba(OH)_2 + 2\ HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2\ H_2O$.

Los moles de ácido que se consumen en la neutralización de la base es:

$n\ (HNO_3) = M \cdot V = 0{,}01\ moles \cdot L^{-1} \cdot 0{,}150\ L = 0{,}00150$ moles, y al consumirse doble número de moles de ácido que de base, ello pone de manifiesto que en el volumen de disolución de base que se toma solo hay la mitad de los moles de ácido, es decir, 0,00075 moles.

Aplicando a estos moles de base la definición de molaridad, se obtiene el valor del volumen:

$$M = \frac{moles}{Volumen} \Rightarrow V = \frac{moles}{M} = \frac{0{,}00075\ moles}{0{,}05\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}015 = 15\ mL.$$

Resultado: a) $[Ba(OH)_2] = 0{,}05$ M; b) V = 15 mL.