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

CUESTIÓN 1.- Dadas cuatro disoluciones de amoniaco, ácido clorhídrico, cloruro de amonio y cloruro de sodio, conteste razonadamente a las siguientes preguntas sin necesidad de hacer cálculos y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes:

a) ¿Cuál o cuáles de esas disoluciones tendrán un pH inferior al del agua?
b) ¿Cuál de esas disoluciones puede tener un pH = 11.2?

CUESTIÓN 2.- Explica cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones respecto al trifluoruro de boro son ciertas:

a) El boro presenta una hibridación sp^2 en dicho compuesto.
b) Se trata de una molécula polar ya que tiene enlaces polares.
c) Se trata de un compuesto que conduce la corriente eléctrica cuando se encuentra en estado líquido.

CUESTIÓN 3.- Contesta razonadamente a las siguientes preguntas, escribiendo las reacciones químicas que justifican su contestación:

a) ¿Cuál es la condición necesaria para que una reacción redox sea espontánea?
b) Ordena los potenciales de reducción de los siguientes semisistemas: (Ni^{2+}/Ni), (Zn^{2+}/Zn) y (Hg^{2+}/Hg), sabiendo que el níquel elemental es capaz de reducir el ión mercurio (II) a mercurio elemental y que en la pila galvánica formada por (Ni^{2+}/Ni) y (Zn^{2+}/Zn), el electrodo que actúa como ánodo es éste último.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2 litros, se introducen 1,6 moles de una sustancia A y 1,2 moles de una sustancia B. Después de calentar a 200ºC se alcanza el siguiente equilibrio:
$3\ A\ (g) + B\ (g) \leftrightarrow 2\ C\ (g)$ en el que el número de moles de C y de B son iguales. Calcula:

a) El valor de Kc a esa temperatura.
b) El valor de Kp a esa temperatura.

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

Resultado: a) K_c = 50 M^{-2}; K_p = 0,033 atm.

PROBLEMA 2.- El silicio se puede obtener por reducción de dióxido de silicio con aluminio, oxidándose éste a óxido de aluminio, de acuerdo con la siguiente reacción:
$3\ SiO_2\ (s) + 4\ Al\ (s) \rightarrow 3\ Si\ (s) + 2\ Al_2O_3\ (s)$ $\Delta H^o r$= ?
Al reaccionar 60 g de dióxido de silicio con 60 g de aluminio se desprenden 103,11 kJ.

a) ¿Qué cantidad de silicio se puede obtener?
b) ¿Cuál será la entalpía de la reacción tal y como está escrita, es decir por cada 3 moles de Si (s)?
c) ¿Cuál será la entalpía de formación del dióxido de silicio?

DATOS: $\Delta H^o_f\ (Al_2O_3)$ = – 1675,75 KJ · mol^{-1}; A_r (O) = 16 u; A_r (Al) = 27 u; A_r (Si) = 28,1 u.

Resultado: a) 28 g Si; b) 309,5 kJ.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considerando el siguiente equilibrio existente entre oxígeno molecular y el ozono: $3\ O_2\ (g) \leftrightarrow 2\ O_3\ (g)$ $\Delta H>0$. Explica:

a) ¿Cómo influye sobre el equilibrio un aumento de temperatura?
b) ¿Cómo se puede favorecer la formación de ozono, con presiones elevadas o con presiones bajas?
c) ¿Qué efecto tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador?

CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Define entalpía estándar de formación.
b) Escribe la ecuación correspondiente a la formación de ácido acético líquido.
c) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía de la reacción de formación del ácido acético líquido?
d) Sabiendo que su entalpía de formación es < 0 ¿cómo afectaría un aumento de temperatura a la espontaneidad de la reacción de formación del ácido acético?

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

a) El radio atómico del magnesio es menor que el del sodio pero el radio del ion Mg^{2+} es mayor que el del ion Na^{+}.

b) Los iones Br^{-} y Rb^{+} son isoelectrónicos, tienen la misma configuración electrónica. Escribe las configuraciones electrónicas para justificarlo.

PROBLEMA 1.- Al borbotear sulfuro de hidrógeno gaseoso sobre ácido nítrico se forma azufre elemental sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y agua.

a) Escribe la correspondiente ecuación química molecular ajustada.

b) Al borbotear 0,6 L de sulfuro de hidrógeno, medidos a 20ºC y 10 atm, sobre una disolución que contiene 44 g de ácido nítrico se obtienen 6,5 g de azufre ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Resultado: b) r = 81,25 %.

PROBLEMA 2.- Una disolución 10^{-2} M de HCN (ac) tiene un pH = 5,6.

a) Calcula su grado de disociación y su constante de acidez.

b) Escribe la reacción de neutralización con hidróxido de sodio.

c) Calcula el volumen necesario de una disolución de hidróxido de sodio 0,2 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución de HCN hasta el punto de equivalencia.

Resultado: a) $\alpha = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$; $K_a = 6{,}25 \cdot 10^{-10}$ M; c) 5 mL.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dadas cuatro disoluciones de amoniaco, ácido clorhídrico, cloruro de amonio y cloruro de sodio, conteste razonadamente a las siguientes preguntas sin necesidad de hacer cálculos y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes:

a) ¿Cuál o cuáles de esas disoluciones tendrán un pH inferior al del agua?

b) ¿Cuál de esas disoluciones puede tener un pH = 11.2?

Solución:

a) El equilibrio de ionización del amoniaco, es: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$, y al producir una concentración de iones hidróxidos, su pH es superior al del agua.

El equilibrio de ionización del ácido clorhídrico es: $HCl + H_2O \leftrightarrow Cl^- + H_3O^+$, que por proporcionar a la disolución iones oxonios proporciona a la disolución un pH inferior al del agua.

El cloruro de amonio en agua se encuentra totalmente ionizado, y sólo por su carácter relativamente fuerte, el ácido conjugado NH_4^+ sufre hidrólisis según la ecuación:

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O$, y el incremento de la concentración de iones oxonios proporciona a la disolución un pH inferior al del agua.

La sal cloruro sódico se encuentra en agua totalmente ionizada, y por ser los iones Na^+ y Cl^- un ácido y una base conjugados extremadamente débiles, no sufren hidrólisis. Luego, al aparecer en disolución sólo los iones antes citados y moléculas de agua, la ionización de estas es la causante de que el pH de la disolución sea el mismo que el del agua.

b) De lo expuesto en el apartado anterior, solo la disolución de amoniaco, base débil, es la que puede tener un pH = 11,2, pues las demás disoluciones, según se ha explicado con anterioridad, dos de ellas presentan un pH inferior a 7, ácido, y la última, un pH = 7, neutro.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2 litros, se introducen 1,6 moles de una sustancia A y 1,2 moles de una sustancia B. Después de calentar a 200ºC se alcanza el siguiente equilibrio:

$3\ A\ (g) + B\ (g) \leftrightarrows 2\ C\ (g)$ en el que el número de moles de C y de B son iguales. Calcula:

a) El valor de Kc a esa temperatura.

b) El valor de Kp a esa temperatura.

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

Solución:

a) Suponiendo que al calentar reaccionan x moles de B, de A reaccionarán, según la estequiometría de la reacción 3 moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio:

	3 A (g)	+ B (g)	↔ 2 C (g)
Moles iniciales:	1,6	1,2	0
Moles en el equilibrio:	$1{,}6 - 3 \cdot x$	$1{,}2 - x$	$2 \cdot x$.

Como en el equilibrio los moles de B y C son iguales ha de cumplirse que $1{,}2 - x = 2 \cdot x$ de donde $x = \frac{1{,}2}{3} = 0{,}4$ moles.

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[A] = \frac{(1{,}6 - 3 \cdot 0{,}4)\ moles}{2\ L} = 0{,}2$ M; $[B] = \frac{(1{,}2 - 0{,}4)\ moles}{2\ L} = 0{,}4$ M; $[C] = \frac{2 \cdot 0{,}4\ moles}{2\ L} = 0{,}4$ M.

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y operando sale el valor:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^3 \cdot [B]} = \frac{0{,}4^2\ M^2}{0{,}2^3\ M^3 \cdot 0{,}4\ M} = 50\ M^{-2}.$$

b) De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p se determina el valor de ésta.

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, donde Δn es la diferencia entre los moles de productos y reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 4 = -2$, luego, $K_p = 50\ L \cdot mol^{-2} \cdot (0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 473\ K)^{-2} = 0{,}033$ atm.

Resultado: a) $K_c = 50\ M^{-2}$; $K_p = 0{,}033$ atm.

PROBLEMA 2.- El silicio se puede obtener por reducción de dióxido de silicio con aluminio, oxidándose éste a óxido de aluminio, de acuerdo con la siguiente reacción:

$3\ SiO_2\ (s) + 4\ Al\ (s) \rightarrow 3\ Si\ (s) + 2\ Al_2O_3\ (s)\ \Delta H^o r = ?$

Al reaccionar 60 g de dióxido de silicio con 60 g de aluminio se desprenden 103,11 kJ.

a) ¿Qué cantidad de silicio se puede obtener?

b) ¿Cuál será la entalpía de la reacción tal y como está escrita, es decir por cada 3 moles de Si (s)?

c) ¿Cuál será la entalpía de formación del dióxido de silicio?

DATOS: $\Delta H^o_f\ (Al_2O_3) = -1675{,}75\ KJ \cdot mol^{-1}$; $A_r\ (O) = 16\ u$; $A_r\ (Al) = 27\ u$; $A_r\ (Si) = 28{,}1\ u$.

Solución:

a) Los moles de óxido y de aluminio que reaccionan son:

$$n\ (SiO_2) = \frac{gramos}{moles} = \frac{60\ g}{60{,}1\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}998\ mol; \quad n\ (Al) = \frac{gramos}{moles} = \frac{60\ g}{27\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}22\ moles.$$

La estequiometría de la reacción indica que 3 moles de óxido de silicio producen 3 moles de silicio, por lo que, los 0,998 moles de óxido producirán 0,998 moles de silicio, a los que corresponden la masa: $0{,}998\ moles \cdot \frac{28{,}1\ g}{1\ mol} = 28\ g\ Si$.

b) Si la reacción de 0,998 moles de SiO_2 desprenden 103,11 kJ de energía, la reacción de 3 moles del óxido desprenderán: $103{,}11\ kJ \cdot \frac{3\ moles}{0{,}998\ moles} = = 309{,}5\ kJ$.

Resultado: a) 28 g Si; b) 309,5 kJ.

OPCIÓN B

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

a) El radio atómico del magnesio es menor que el del sodio pero el radio del ion Mg^{2+} es mayor que el del ion Na^+.

b) Los iones Br^- y Rb^+ son isoelectrónicos, tienen la misma configuración electrónica. Escribe las configuraciones electrónicas para justificarlo.

Solución:

a) Cierta en lo que respecta a los átomos y falsa en lo referente a los iones. El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar de izquierda a derecha en un período. Al encontrarse el sodio y el magnesio en el tercer periodo, el primero en el grupo 1 y el segundo en el grupo 2, se cumple, según lo expuesto, que el radio del átomo de magnesio es menor que el del átomo de sodio.

El radio de los cationes es siempre menor que el de los átomos, y al igual que en estos, decrece a medida que lo hace la carga nuclear efectiva en un período, es decir, a medida que se avanza hacia la derecha en un período, por lo que, el radio iónico del magnesio es menor que el del sodio: $r\ (Mg^{2+}) < r\ (Na^+)$.

b) Un anión y un catión son isoelectrónicos cuando tienen la misma configuración electrónica. El anión bromuro, Br^-, se forma al ganar el átomo un electrón y su configuración electrónica es: Br^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$, que corresponde también a la del gas noble siguiente de su mismo período kriptón.

El catión rubidio, Rb^+, se forma al quitar al átomo neutro el electrón de su última capa, y su configuración electrónica es: Rb^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$, que también es la del gas noble del período anterior kriptón.

PROBLEMA 1.- Al borbotear sulfuro de hidrógeno gaseoso sobre ácido nítrico se forma azufre elemental sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y agua.

a) Escribe la correspondiente ecuación química molecular ajustada.

b) Al borbotear 0,6 L de sulfuro de hidrógeno, medidos a 20ºC y 10 atm, sobre una disolución que contiene 44 g de ácido nítrico se obtienen 6,5 g de azufre ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) La ecuación química redox es: H_2S (g) + HNO_3 (ac) → S (s) + NO_2 (g) + H_2O (l).

El azufre es la especie que se oxida y el nitrógeno la que se reduce. Las semirreacciones redox que se producen son:

Semireacción de oxidación: $S^{2-} - 2\,e^- \rightarrow S$.

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$.

Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción y sumándolas se obtiene la ecuación iónica redox ajustada:

$S^{2-} - 2\,e^- \rightarrow S$.

$2\,NO_3^- + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,NO_2 + 2\,H_2O$.

$S^{2-} + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow S + 2\,NO_2 + 4\,H_2O$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:

H_2S (g) + 2 HNO_3 (ac) → S (s) + 2 NO_2 (g) + 4 H_2O (l).

b) Los moles de sulfuro de hidrógeno que se hacen burbujear se obtienen despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales: P · V = n · R · T, de donde:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10\ \cancel{atm}\ 0{,}6\ \cancel{L}}{0{,}082\ \cancel{atm\ L} \cdot mol^{-1}\ \cancel{K}^{-1} \cdot 293\ \cancel{K}} = 0{,}25 \text{ moles, y los moles de ácido nítrico}$$

contenidos en la disolución son: $n'(HNO_3) = \frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{44\ \cancel{g}}{63\ \cancel{g} \cdot mol^{-1}} = 0{,}7$ moles.

Al reaccionar 1 mol de H_2S con 2 moles de HNO_3, se comprende que el H_2S es el reactivo limitante, por lo que, la masa de azufre que se debe de obtener es:

$$0{,}25\ \cancel{moles}\ H_2S \cdot \frac{1\ \cancel{mol}\ S}{1\ \cancel{mol}\ H_2S} \cdot \frac{32\ g\ S}{1\ \cancel{mol}\ S} = 8 \text{ g S, y como el obtenido ha sido 6,5 g, el rendimiento}$$

de la reacción es: $r = \frac{6\ \cancel{g}}{8\ \cancel{g}} \cdot 100 = 81{,}25$ %.

Resultado: b) r = 81,25 %.

PROBLEMA 2.- Una disolución 10^{-2} M de HCN tiene un pH = 5,6.

a) Calcula su grado de disociación y su constante de acidez.

b) Escribe la reacción de neutralización con hidróxido de sodio.

c) **Calcula el volumen necesario de una disolución de hidróxido de sodio 0,2 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución de HCN hasta el punto de equivalencia.**

Solución:

a) La concentración de iones oxonios en el equilibrio de disociación es:

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6} = 10^{0,4} \cdot 10^{-6} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ M, que es también la concentración de los iones cianuros, CN^-.

La concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:

	HCN	+	H_2O	↔	CN^-	+	H_3O^+.
Concentración inicial:	0,01				0		0
Concentración en el equilibrio:	$0{,}01 - 2{,}5 \cdot 10^{-6}$				$2{,}5 \cdot 10^{-6}$		$2{,}5 \cdot 10^{-6}$

El grado de disociación, expresado en tanto por ciento, es el producto del cociente entre la concentración en el equilibrio y la inicial por 100: $\alpha = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-6}}{0{,}01} \cdot 100 = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$.

Llevando la concentración de las especies a la constante de equilibrio, despreciando la concentración del ión hidronio frente a la concentración inicial del ácido y operando, se tiene: $K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3o^+]}{[HCN]} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ M^{\cancel{2}}}{10^{-2} - 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ \cancel{M}} = 6{,}25 \cdot 10^{-10}$ M

b) La reacción de neutralización entre el ácido cianhídrico y el hidróxido de sodio es: $HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$.

c) En la reacción de neutralización se aprecia, según su estequiometría, que en el punto de equivalencia, un mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que determinando los moles de ácido, se conocen los de base y de ellos se halla el volumen de disolución de base necesario para la neutralización.

Los moles de ácido utilizados son: n (HCN) = M · V = 10^{-2} moles $\cdot \cancel{L}^{-1} \cdot 10^{-1} \cancel{L}$ = 10^{-3} moles, que son los consumidos de base. Luego, el volumen de disolución que contiene estos moles se obtiene despejando el volumen de la definición de molaridad, sustituyendo valores y operando:

$$V = \frac{moles}{M} = \frac{10^{-3}\ \cancel{moles}}{0{,}2\ \cancel{moles} \cdot L^{-1}} = 0{,}005\ L = 5\ mL.$$

Resultado: a) $\alpha = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$; $K_a = 6{,}25 \cdot 10^{-10}$ M; c) 5 mL.