UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2012 / ENUNCIADOS
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dados lo siguientes potenciales de reducción: E^o (Ag^+/Ag) = 0,80 V, E^o (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V, E^o (Zn^{2+}/Zn) = – 0,76 V y E^o (H^+/H_2) = 0,00 V. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál es la especie más oxidante?
b) ¿Cuál es la especie más reductora?
c) ¿Se podrá disolver plata con ácido clorhídrico?
d) ¿Qué pasará si se introduce unas virutas de cinc en una disolución de nitrato de plata?

CUESTIÓN 2.- Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones, escribiendo las correspondientes reacciones químicas. No es necesario hacer ningún cálculo.

a) ¿Cómo varía el pH de una disolución de amoniaco si se le añade cloruro de amonio?
b) Compara el pH de una disolución A, obtenida al mezclar volúmenes iguales de hidróxido de sodio 0,2 M y de ácido acético 0,2 M, con el pH de la disolución B, obtenida al mezclar volúmenes iguales de hidróxido de sodio 0,2 M y ácido clorhídrico 0,2 M.

CUESTIÓN 3.- Dadas las siguientes moléculas NH_3 BF_3:

a) Escribe las estructuras de Lewis de ambas moléculas y anuncia su geometría molecular de acuerdo con la teoría de repulsión de pares de electrones.
b) Discute la polaridad de las dos moléculas.
c) Explica razonadamente qué tipo de interacciones moleculares presentan cada uno de esos dos compuestos.

PROBLEMA 4.- El dicromato de potasio reacciona con yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico para dar lugar a yodo molecular, sulfato de cromo (III), sulfato de potasio y agua.

a) Ajusta la ecuación por el método del ión electrón.
b) ¿Qué masa de yodo se podrá obtener si se tratan 15 mL de una disolución de dicromato de potasio 2 M con 40 mL de disolución de yoduro de potasio 1 M?

Resultado: b) 5,08 g I_2.

PROBLEMA 5.- Para la obtención de amoniaco, se introduce una mezcla de 15,0 moles de nitrógeno y 15,0 moles de hidrógeno en un reactor de 10,0 L y la mezcla se calienta a 400 ºC.

a) Sabiendo que al alcanzar el equilibrio se ha transformado el 20 % del nitrógeno inicial, calcula el valor de la constante de equilibrio K_c a 400 ºC para la reacción:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,NH_3\,(g)$$

b) Calcula la presión total en el equilibrio.

c) Indica cómo variaría el rendimiento de la reacción si se trabajara a una presión superior.

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

Resultado: a) K_c = 1,39; b) P = 132,45 atm; c) Aumenta.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) ¿Qué se entiende por procesos de oxidación-reducción?

b) Indica cuales de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción. Identifica en su caso la especie oxidante y la reductora, la especie que se ha formado por oxidación y la que se ha obtenido por reducción.

b1) $2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 \rightarrow P_4 + 10\,CO + 6\,CaSiO_3$.
b2) $CaCO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$.
b3) $2\,NaClO_3 + Br_2 \rightarrow 2\,NaBrO_3 + Cl_2$.

CUESTIÓN 2.- a) Escribe la configuración electrónica en su estado fundamental de: el alcalino del cuarto período, el halógeno del segundo período y el alcalinotérreo del tercer período. Indica de qué elemento se trata en cada caso.

b) Compara razonadamente sus primeras energías de ionización.
c) Formula y nombra los compuestos iónicos binarios que pueden formar entre sí estos elementos y compara sus energías de red.

www.yoquieroaprobar.es

CUESTIÓN 3.- Dado el siguiente equilibrio $2\ NO\ (g) + O_2 \leftrightarrows 2\ NO_2\ (g)$, con $\Delta H < 0$. Razona en cada caso cómo se modifica el equilibrio y K_c cuando:

a) Se eleva la temperatura.
b) Se disminuye la presión.
c) Se añade un catalizador.

PROBLEMA 4.- a) A 2 mL de una disolución de ácido acético 3,0 M se le añade agua hasta un volumen total de 15 mL. Calcula el pH de la disolución resultante.

b) Calcula la masa de una disolución de hidróxido de sodio del 25 % en masa que hay que utilizar para neutralizar la disolución anterior hasta el punto de equivalencia.
c) Explica de forma cualitativa, sin hacer ningún calculo, si el pH de la disolución resultante será ácido, básico o neutro.

DATOS: $K_a\ (CH_3COOH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $A_r\ (O) = 16$ u; $A_r\ (Na) = 23$.

Resultado: a) pH = 2,57; b) 0,96 g disolución.

PROBLEMA 5.- La entalpía de formación estándar del tricloruro de fósforo líquido y del pentacloruro de fósforo sólido son respectivamente $-317{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$ y $-454{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

a) Calcula entalpía estándar de la reacción en la que el tricloruro de fósforo líquido reacciona con cloro gaseoso para obtener el pentacloruro de fósforo sólido.
b) Calcula que cantidad de energía se absorberá o desprenderá cuando 5 g de tricloruro de fósforo líquido reaccionen con 2 L de cloro, medidos a 25 ºC y 1 atmósfera de presión.

DATOS: $A_r\ (P) = 31{,}0$ u; $A_r\ (Cl) = 35{,}5$ u; $R = 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Resultado: a) $-137\ kJ \cdot mol^{-1}$; b) 4,99 kJ.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dados los siguientes potenciales de reducción: E^o (Ag^+/Ag) = 0,80 V, E^o (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V, E^o (Zn^{2+}/Zn) = – 0,76 V y E^o (H^+/H_2) = 0,00 V. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál es la especie más oxidante?
b) ¿Cuál es la especie más reductora?
c) ¿Se podrá disolver plata con ácido clorhídrico?
d) ¿Qué pasará si se introduce unas virutas de cinc en una disolución de nitrato de plata?

Solución:

Los potenciales estándar de reducción indican el poder oxidante o reductor de las especies químicas. Mientras más negativo o menos positivo es su valor, mayor es la tendencia de la especie reducida a ceder electrones, oxidándose, y provocar la reducción de otra especie; por el contrario, mientras más positivo o menos negativo es el valor del potencial, mayor es la tendencia de la especie oxidada a ganar electrones, reduciéndose, y provocar la oxidación de otra especie.

De lo expuesto se deduce que:

a) La especie más oxidante es la que provoca la oxidación de otra, es decir, la que gana electrones por ser su potencial estándar de reducción el de valor más positivo, el catión Ag^+.

b) La especie más reductora es la que provoca la reducción de otra, es decir, la que cede electrones por poseer el potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el metal Zn.

c) Si se pudiese disolver la plata en el ácido, las semirreacciones que tendrían que ocurrir son:

$Ag - 1\,e^- \rightarrow Ag^+$ $\quad E^o = -0{,}80$ V (signo menos por ser una oxidación)

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$ $\quad E^o = +0{,}00$ V.

Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica del proceso y el valor de su potencial estándar:

$2\,Ag - 2\,e^- \rightarrow 2\,Ag^+$ $\quad E^o = -0{,}80$ V (signo menos por ser una oxidación)

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$ $\quad E^o = +0{,}00$ V.

$2\,Ag + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Ag^+ + H_2$ $\quad E^o_r = -0{,}80$ V, que por ser negativo indica que la reacción no es posible, y si la inversa. Luego, la plata no se disuelve en ácido clorhídrico.

d) Si se introduce cinc en ácido clorhídrico, al ser el potencial estándar de reducción del par más negativo que el del hidrógeno se disuelve, pues la suma de las correspondientes semirreacciones de oxido -reducción, junto a sus respectivos potenciales, produce un valor para $E^o_r > 0$, lo indica que la reacción que tiene lugar es espontánea. En efecto,

$Zn - 2\,e^- \rightarrow Zn^{2+}$ $\quad E^o = 0{,}76$ V (signo positivo por ser una oxidación)

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$ $\quad E^o = 0{,}00$ V.

$Zn + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ $\quad E^o_r = 0{,}76$ V, que por ser positivo indica que la reacción tal cuál está escrita es espontánea.

CUESTIÓN 2.- Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones, escribiendo las reacciones químicas correspondientes. No es necesario hacer ningún cálculo.

a) ¿Cómo varía el pH de una disolución de amoniaco si se le añade cloruro de amonio?
b) Compara el pH de una disolución A, obtenida al mezclar volúmenes iguales de hidróxido de sodio 0,2 M y de ácido acético 0,2 M, con el pH de la disolución B, obtenida al mezclar volúmenes iguales de hidróxido de sodio 0,2 M y ácido clorhídrico 0,2 M.

Solución:

a) La sal cloruro de amonio se disocia totalmente en disolución, por lo que, si a una disolución de amoniaco se le añade cloruro de amonio, al incrementarse la concentración del ión amonio, el equilibrio de disociación del amoniaco se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la concentración de iones hidróxidos y, por ello, una disminución del pH de la disolución final, es decir, la disolución se hace menos básica. En efecto, $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$, y al añadir iones NH_4^+, su

www.yoquieroaprobar.es

aumento de concentración hace que reaccionen iones NH_4^+ e iones OH^- para formar NH_3 y H_2O y, por ello, se desplaza el equilibrio hacia la izquierda para mantener constante su valor.

b) Al mezclar volúmenes iguales de concentraciones acuosas de hidróxido de sodio y ácido acético, ambas también de la misma concentración molar, se produce, por transcurrir la reacción de neutralización mol a mol, $NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3OONa + H_2O$, una disolución de acetato de sodio totalmente ionizada, en la que, el anión acetato, base relativamente fuerte del ácido débil acético, se hidroliza según el equilibrio: $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$, en el que al incrementarse la concentración de iones hidróxidos, presenta un pH superior a 7, básico.

Por el contrario, al mezclar volúmenes iguales de concentraciones acuosas de la misma concentración, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico, $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$, se obtiene una disolución de cloruro de sodio totalmente ionizada y, por transcurrir la reacción de neutralización mol a mol y ser, tanto el catión sodio como el anión cloruro, ácido y base conjugados muy débiles de los correspondientes base y ácido muy fuertes, ninguno de ellos sufre hidrólisis, siendo el pH de la disolución resultante igual a 7, neutro.

PROBLEMA 5.- Para la obtención de amoniaco, se introduce una mezcla de 15,0 moles de nitrógeno y 15,0 moles de hidrógeno en un reactor de 10,0 L y la mezcla se calienta a 400 ºC.

a) Sabiendo que al alcanzar el equilibrio se ha transformado el 20 % del nitrógeno inicial, calcula el valor de la constante de equilibrio K_c a 400 ºC para la reacción:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,NH_3\,(g)$$

b) Calcula la presión total en el equilibrio.

c) Indica cómo variaría el rendimiento de la reacción si se trabajara a una presión superior.

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

Solución:

a) Las concentraciones del nitrógeno e hidrógeno que se introducen en el reactor son:

$$[N_2] = \frac{15\ moles}{10\ L} = 1{,}5\ M; \qquad [H_2] = \frac{15\ moles}{10\ L} = 1{,}5\ M.$$

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

	N_2 (g)	+	$3\,H_2$ (g)	$\leftrightarrows$	$2\,NH_3$ (g)
Concentraciones en el equilibrio:	$1{,}5 \cdot (1 - 0{,}2)$		$1{,}5 \cdot (1 - 3 \cdot 0{,}2)$		$2 \cdot 1{,}5 \cdot 0{,}2$
	1,2		0,6		0,6

Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando, se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H\ ]^3} = \frac{0{,}6^2\ M^2}{1{,}2 \cdot 0{,}6^3\ M^4} = 1{,}39\ M^{-2}.$$

b) De las concentraciones de los gases en el equilibrio se obtienen los moles si se las multiplica por el volumen. Estos moles son: n (N_2) = 1,2 M · 10 L = 12 moles; n (H_2) = n (NH_3) = 0,6 M · 10 L = 6 moles. Luego, los moles totales de gases en el equilibrio son: 12 + 6 + 6 = 24 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, y operando en las condiciones del problema se obtiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{24\ moles \cdot 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 673\ K}{10\ L} = 132{,}45\ atm.$$

c) Si se aumenta la presión disminuye el volumen y crece el número de moléculas por unidad de volumen. Ante esta alteración, respondiendo el sistema haciendo reaccionar N_2 y H_2 para producir NH_3 y disminuir el número de moles por unidad de volumen, es decir, se desplaza el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha, lo que incrementa la obtención de amoniaco. Se aumenta el rendimiento de la reacción.

Resultado: a) K_c = 1,39; b) P = 132,45 atm; c) Aumenta.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) ¿Qué se entiende por procesos de oxidación-reducción?

a) Indica cuales de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción. Identifica en su caso la especie oxidante y la reductora, la especie que se ha formado por oxidación y la que se ha obtenido por reducción.

b1) $2\ Ca_3(PO_4)_2 + 10\ C + 6\ SiO_2 \rightarrow P_4 + 10\ CO + 6\ CaSiO_3$.

b2) $CaCO_3 + 2\ HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$.

b3) $2\ NaClO_3 + Br_2 \rightarrow 2\ NaBrO_3 + Cl_2$.

Solución:

a) Una reacción es de oxido-reducción cuando cambia el número de oxidación de algunos de sus átomos. En ella se produce una cesión-captación de electrones.

b) De las reacciones propuestas, en la b1) cambia el número de oxidación del fósforo, de + 5 a 0, y el del silicio, de + 4 a +6, lo que pone de manifiesto que se produce un intercambio de electrones y es, por ello, una reacción de oxidación-reducción.

La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose, y eso lo realiza el fosfato de calcio, especie oxidante que se reduce fósforo. Especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose, y eso lo realiza el óxido de silicio (IV), especie reductora que se oxida a silicato de calcio. Las correspondientes semirreacciones de reducción y oxidación son:

Semirreacción de reducción: $4\ PO_4^{3-} + 32\ H^+ + 20\ e^- \rightarrow P_4 + 16\ H_2O$

Semirreacción de oxidación: $SiO_2 + H_2O - 2\ e^- \rightarrow SiO_3^{2-}$.

La reacción b) no es de oxido-reducción por no modificarse el número de oxidación de ninguno de los átomos que intervienen en ella y, por tanto, no se produce cesión-captación de electrones.

La reacción b3) es otra de oxidación-reducción al cambiar el número de oxidación del cloro de + 5 a 0, y el del bromo de 0 a + 5, lo que indica que se ha producido una cesión-captación de electrones.

La especie oxidante es el clorato sódico que se reduce a cloro, mientras que la especie reductora es el bromo que se oxida a bromato de sodio. Las correspondientes semirreacciones de reducción y oxidación son:

Semirreacción de reducción: $2\ ClO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow Cl_2 + 6\ H_2O$

Semirreacción de oxidación: $Br_2 + 3\ H_2O - 2\ e^- \rightarrow 2\ BrO_3^-$.

CUESTIÓN 2.- a) Escribe la configuración electrónica en su estado fundamental de: el alcalino del cuarto período, el halógeno del segundo período y el alcalinotérreo del tercer período. Indica de qué elemento se trata en cada caso.

b) Compara razonadamente sus primeras energías de ionización.

c) Formula y nombra los compuestos iónicos binarios que pueden formar entre sí estos elementos y compara sus energías de red.

Solución:

a) El metal alcalino del cuarto período es el potasio, K, cuya configuración electrónica es: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

El no metal halógeno del segundo período es el flúor, F, y su configuración electrónica es: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$.

El alcalinotérreo del tercer período es el magnesio, Mg, con configuración electrónica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$.

b) Energía de ionización es la cantidad de energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso, y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle el último electrón y convertirlo en un catión monopositivo, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

La energía de ionización es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha (se va incrementando la carga nuclear y el electrón diferenciador se va situando en el mismo nivel, haciéndose más intensa la fuerza atractiva de la carga nuclear efectiva sobre el ultimo electrón), y disminuye al bajar en un grupo (aumenta la carga nuclear pero el electrón se va situando cada vez más alejado del núcleo, por lo que, la fuerza atractiva de la carga nuclear efectiva va haciéndose menor). Luego, el potencial de ionización del potasio es el más pequeño, seguido en orden creciente del potencial del magnesio y siendo el de mayor valor el del flúor.

c) Debido a la gran diferencia de electronegatividad de los distintos átomos, los metales forman con el halógeno los compuestos iónicos fluoruro de potasio, KF y fluoruro de magnesio MgF_2.

La energía de red o reticular de un compuesto iónico, viene dada por una expresión cuyo valor (negativo) depende, directamente, de las cargas de los iones e inversamente, de los radios de los mismos, es decir, su valor absoluto aumenta con la carga de los iones y disminuye con la distancia entre sus núcleos. Luego, si los iones de KF tienen la misma carga, +1 y – 1 y la carga de los iones de MgF_2 son + 2 y – 1, considerando despreciable la diferencia de tamaño entre los cationes K^+ y Mg^{2+}, la energía de red del fluoruro de magnesio es más negativa que la del fluoruro de potasio.

PROBLEMA 5.- La entalpía de formación estándar del tricloruro de fósforo líquido y del pentacloruro de fósforo sólido son respectivamente – 317,5 kJ · mol^{-1} y – 454,5 kJ · mol^{-1}.

a) Calcula entalpía estándar de la reacción en la que el tricloruro de fósforo líquido reacciona con cloro gaseoso para obtener el pentacloruro de fósforo sólido.

b) Calcula que cantidad de energía se absorberá o desprenderá cuando 5 g de tricloruro de fósforo líquido reaccionen con 2 L de cloro, medidos a 25 ºC y 1 atmósfera de presión.

DATOS: A_r (P) = 31,0 u; A_r (Cl) = 35,5 u; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) La reacción de formación del pentacloruro de fósforo sólido es:

PCl_3 (l) + Cl_2 (g) ⇆ PCl_5 (s)

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

$\Delta H^o_r = \Sigma a \cdot \Delta H^o_{f\ productos} - \Sigma b \cdot \Delta H^o_{f\ reactivos}$, en la que no se tiene en cuenta la entalpía de formación de la molécula de cloro por ser cero.

Sustituyendo valores en la expresión anterior y operando, se tiene para la entalpía de la reacción el valor: $\Delta H^o_r = \Delta H^o_f$ [PCl_5 (s)] – ΔH^o_f [Cl_3P (l)] = – 454,5 kJ · mol^{-1} – (– 317,5) kJ · mol^{-1} = – 137 kJ · mol^{-1}.

b) Los moles de tricloruro de fósforo que reaccionan son 5 g $\cdot \frac{1\,mol}{137{,}5\,g} = 0{,}0364$ moles, y los moles correspondientes a los 2 L de cloro en las condiciones dadas son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1\,atm \cdot 2\,L}{0{,}082\,atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298\,K} = 0{,}082 \text{ moles.}$$

Por ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, el tricloruro de fósforo es el reactivo limitante, siendo la energía que se pone en juego: 0,0364 moles $PCl_3 \cdot \frac{-137\,kJ}{1\,mol\ PCl_3} = 4{,}99$ kJ.

Resultado: a) – 137 kJ · mol^{-1}; b) 4,99 kJ.

www.yoquieroaprobar.es