UNIVERSIDADES ARAGONESAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2005 / ENUNCIADOS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Indica la configuración electrónica de los átomos de los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 13, 17 y 20, respectivamente.

- b) Escribe la configuración electrónica del ión más estable de cada uno de ellos.
- c) Ordena estos iones por orden creciente de sus radios, explicando su ordenación.

CUESTIÓN 2.- Explica mediante las correspondientes reacciones qué sucede cuando en una disolución de sulfato de hierro (II) se introduce una lámina de:

a) Plata. b) Cinc. c) Hierro.

DATOS: E° (Fe²⁺/Fe) = -0,44 V; E° (Zn²⁺/Zn) = -0,76 V; E° (Ag⁺/Ag) = 0,80 V.

CUESTIÓN 3.- a) Se tiene un ácido fuerte HX en disolución acuosa. ¿Qué le sucederá al pH de la disolución al añadir agua o al añadir $[H_3O^+]$.

b) Dadas las especies NH₃, OH⁻ y HCl, escribe las reacciones que justifiquen el carácter ácido o básico de las mismas según la teoría de Brönsted-Lowry. En cada reacción indica el par ácido/base conjugado.

PROBLEMA 1.- Para el equilibrio: $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la constante K_p vale 1,05, a 250 ° C. Sabiendo que el volumen del recipiente son 2 L y que en el equilibrio los moles de PCl_5 y de PCl_3 son 0,042 y 0,023 respectivamente, calcula la presión parcial del cloro en el equilibrio. DATOS: R = 0.082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Resultado: $P_{Cl_2} = 0.49$ atm.

PROBLEMA 2.- Un compuesto orgánico contiene solamente C, H y O. Cuando se queman 8 g del compuesto se obtiene 15,6 g de CO₂ y 8 g de H₂O en el análisis de los productos de la combustión. Su masa molecular es 90. Calcula:

- a) Su fórmula empírica.
- b) Su fórmula molecular.

Resultado: a) C_2H_5O ; b) $C_4H_{10}O_2$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para las moléculas BCl₃ y NH₃, indica:

- a) El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo central.
- b) La hibridación del átomo central.
- c) Justifica la geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

CUESTIÓN 2.- A 300 ° C, la reacción de deshidrogenación del 2-propanol para dar propanona según la

ecuación: $CH_3 - CHOH - CH_3$ (g) \leftrightarrows $CH_3 - CO - CH_3$ (g) + H_2 (g) es una reacción endotérmica. Explica razonadamente qué le ocurrirá a la constante de equilibrio:

- a) Al aumentar la temperatura. b) Si se utiliza un catalizador.
- c) Si se aumenta la presión total manteniendo constante la temperatura.

CUESTIÓN 3.- Para cada una de las reacciones siguientes, indica razonadamente si se trata de reacciones de oxidación-reducción. Identifica, en su caso, el agente oxidante y el reductor.

a) Fe +2 HCl
$$\rightarrow$$
 FeCl₂ + H₂; b) 2 NaBr + Cl₂ \rightarrow 2 NaCl + Br₂ c) CaCO₃ + 2 HNO₃ \rightarrow Ca(NO₃)₂ + CO₂ + H₂O

PROBLEMA 1.- El pH de una disolución de ácido nítrico es 1,50. Si a 25 mL de esta disolución se añaden 10 mL de una disolución de la base fuerte KOH 0,04 M, calcula:

- a) El número de moles de ácido nítrico que queda sin neutralizar.
- b) Los gramos de base que se necesitarían para neutralizar el ácido de la disolución anterior.

DATOS: $A_r(K) = 39 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$. Resultado: a) 3,9 ·10⁻⁴ moles; b) 0,0442 g.

PROBLEMA 2.- El amoníaco, gas, se puede obtener calentando juntos cloruro de amonio e hidróxido de calcio sólidos. En la reacción se forman también cloruro de calcio y agua. Si se calienta una mezcla formada por 26,75 g de cloruro de amonio y 14,8 g de hidróxido de calcio, calcula:

- a) Cuántos litros de amoníaco, medidos a 0 ° C y 1 atm, se formarán.

b) Qué reactivo queda en exceso y en qué cantidad. DATOS: $A_r(N)=14$ u; $A_r(O)=16$ u; $A_r(H)=1$ u; $A_r(Cl)=35,5$ u; $A_r(Ca)=40$ u; R=0.082 atm \cdot L \cdot $\text{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}$.

Resultado: a) 8,95 L NH₃; b) Queda en exceso 5,35 g de NH₄Cl.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Indica la configuración electrónica de los átomos de los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 13, 17 y 20, respectivamente.

- b) Escribe la configuración electrónica del ión más estable de cada uno de ellos.
- c) Ordena estos iones por orden creciente de sus radios, explicando su ordenación.

Solución:

a) Por ser los átomos neutros, tienen el mismo número de electrones y protones, y ser el número atómico los protones del núcleo, la configuración electrónica de los átomos de los elementos A, B y C es:

A
$$(Z = 13) \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$
; B $(Z = 17) \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
C $(Z = 20) \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

b) Dependiendo de la configuración electrónica, la formación de un ión se produce por perdida o ganancia de electrones del átomo correspondiente, para así conseguir configuración electrónica estable de gas noble anterior o siguiente.

Un átomo del elemento A (Al) pierde, según su configuración, los tres electrones de valencia más externos para convertirse en el ión A³⁺, (Al³⁺) siendo su configuración electrónica 1s² 2s² 2p⁶, la del gas noble anterior, Ne.

Un átomo del elemento B (Cl) gana un electrón para convertirse en el ión B^- , (Cl $^-$) presentando la configuración electrónica: $1s^2 - 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^6$, la del gas noble posterior, Ar.

Un átomo del elemento C (Ca) pierde los dos electrones 4s para dar el ión C^{2+} , (Ca²⁺) cuya configuración electrónica es: $1s^2 + 2s^2 + 2p^6 + 3s^2 + 3p^6$, la del gas noble anterior, Ar.

c) El ión Al^{3 +}, por tener un nivel energético menos que los otros dos, tiene los electrones más cerca del núcleo y, por tanto, más fuertemente atraídos por los protones, siendo el de menor radio iónico.

Los otros dos iones Cl⁻ y Ca²⁺, son isoelectrónicos, tienen el mismo número de electrones en la corteza. El ión B⁻ tiene un electrón más en la corteza que protones en el núcleo, por lo que, las fuerzas repulsivas entre los electrones, al ser grande, provoca un incremento del radio iónico. Por el contrario, el ión C²⁺ presenta una situación inversa, es decir, tiene dos electrones menos en la corteza que protones en el núcleo, por lo que, la fuerza atractiva protones–electrones es más intensa y el radio iónico disminuye.

Por tanto, el orden creciente de los radios iónicos de estos iones es:

```
radio de Al<sup>3+</sup> < radio de Ca<sup>2+</sup> < radio de Cl<sup>-</sup>.
```

CUESTIÓN 2.- Explica mediante las correspondientes reacciones qué sucede cuando en una disolución de sulfato de hierro (II) se introduce una lámina de:

```
a) Plata. b) Cinc. c) Hierro.  
DATOS: E^{o} (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = -0,44 V; E^{o} (Zn<sup>2+</sup>/Zn) = -0,76 V; E^{o} (Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0,80 V.
```

Solución:

Para saber lo que sucede cuando se introduce una lámina de un metal en una disolución de la sal de otro, se realiza un estudio comparativo de los potenciales estándar de reducción de los pares redox de la lámina y del ión metálico disuelto. Siempre que el potencial estándar de la lámina sea más negativo, o menos positivo, que el del ión metálico disuelto, la lámina metálica se oxida aportando iones a la disolución, mientras que el ión de la disolución se reduce depositándose el metal correspondiente sobre la lámina. En estas condiciones la reacción se produce espontáneamente y $E^{\circ} > 0$.

a) Al introducir la lámina de plata en la disolución de $FeSO_4$ puede producirse la oxidación de la plata a catión plata, Ag^+ , y el catión hierro (II), $Fe^{2\,+}$, reducirse a hierro metal.

Las semirreacciones, con el valor del potencial normal del par Ag⁺/Ag cambiado de signo por tratarse de una oxidación, son:

$$\begin{array}{lll} Ag & -1 \ e^- \rightarrow & Ag^+ \\ Fe^{2\,^+} & +2 \ e^- \rightarrow & Fe \end{array} \qquad \begin{array}{ll} E^o = -0.80 \ V \ (est\'a \ cambiado \ de \ signo) \\ E^o = -0.44 \ V. \end{array}$$

Multiplicando la primera semirreacción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica global y el potencial total de la reacción:

$$2 \text{ Ag} - 2 \text{ e}^{-} \rightarrow 2 \text{ Ag}^{+} \qquad \text{E}^{\circ} = -0.80 \text{ V (está cambiado de signo)}$$

$$\overline{\text{Fe}^{2^{+}} + 2 \text{ e}^{-}} \rightarrow \overline{\text{Fe}} \qquad \overline{\text{E}^{\circ} = -0.44 \text{ V}}.$$

$$2 \text{ Ag} + \overline{\text{Fe}^{2^{+}}} \rightarrow 2 \text{ Ag}^{+} + \overline{\text{Fe}}; \qquad \overline{\text{E}^{\circ} = -1.24 \text{ V, lo que indica que la reacción no se produce en}}$$

el sentido indicado, es decir, no sucede nada al introducir la plata en la disolución.

b) Procediendo del mismo modo al introducir en la disolución una lámina de cinc, se tiene:

$$Zn-2\ e^-
ightarrow Zn^{2+}$$
 $E^o=0.76\ V$ (cambiado de signo por ser oxidación) $Fe^{2+}+2\ e^-
ightarrow Fe$ $E^o=-0.44\ V.$

Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones se obtiene la ecuación iónica global y el potencial total de la reacción:

 $Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$; $E^o = 0.32 \text{ V}$, que indica que la reacción transcurre en el sentido expuesto espontáneamente, disolviéndose, por tanto, la lámina de cinc y depositándose en ella hierro metálico.

c) En este caso, por tratarse del mismo metal que se introduce en una disolución de sus iones, no sucede reacción alguna.

PROBLEMA 2.- Un compuesto orgánico contiene solamente C, H y O. Cuando se queman 8 g del compuesto se obtiene 15,6 g de CO_2 y 8 g de H_2O en el análisis de los productos de la combustión. Su masa molecular es 90. Calcula: a) Su fórmula empírica. b) Su fórmula molecular.

Solución:

a) En la combustión del compuesto todo el carbono pasa a CO_2 , todo el hidrógeno a H_2O , y el oxígeno, junto al atmosférico, a CO_2 y H_2O . Las masas de carbono e hidrógeno se obtienen de los gramos de CO_2 y H_2O , y la de oxígeno, restando a la masa de compuesto la suma de las masas de carbono e hidrógeno obtenidas.

Los gramos de carbono e hidrógeno se obtienen multiplicando las masas de CO₂ y H₂O, por las relaciones de equivalencia mol-gramos, número de moles de átomos-mol de moléculas de compuesto y gramos-mol:

$$15,6 \frac{}{8} \frac{CO_2}{CO_2} \cdot \frac{1 \frac{mol \ CO_2}{44 \frac{}{8} \frac{}{CO_2}} \cdot \frac{1 \frac{mol \ átomos \ C}{1 \frac{mol \ CO_2}{1}} \cdot \frac{12 \ g \ C}{1 \frac{mol \ átomos \ C}{1 \frac{}{1 \frac{mol \ Atomos \ C}{1}}} = 4,25 \ g \ C;$$

$$8 \frac{}{8} \frac{}{H_2O} \cdot \frac{1 \frac{mol \ H_2O}{18 \frac{}{8} \frac{}{H_2O}} \cdot \frac{2 \frac{moles \ átomos \ H}{1 \frac{}{mol \ H_2O}} \cdot \frac{1 \ g \ H}{1 \frac{}{mol \ átomos \ H}} = 0,89 \ g \ H.$$

Los gramos de oxígeno son: 8 - 4,25 - 0,89 = 2,86 g.

Los moles de cada elemento, si son números enteros, son los subíndices de la fórmula del compuesto, y si son decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en entero:

C:
$$4.25 \frac{G}{g} \cdot \frac{1 \, mol \, C}{12 \frac{G}{g} \cdot C} = 0.354 \, moles;$$
 H: $0.89 \frac{G}{g} \cdot H \cdot \frac{1 \, mol \, H}{1 \frac{G}{g} \cdot H} = 0.89 \, moles;$

O: 2,86
$$\frac{O}{S} = \frac{1 \text{ mol } O}{16 \frac{O}{S}} = 0,179 \text{ moles.}$$
 Dividiendo por el menor: C: $\frac{0,354}{0,179} = 2$; H: $\frac{0,89}{0,179} = 5$; O: $\frac{0,179}{0,179} = 1$.

La fórmula empírica del compuesto es: C_2H_5O .

b) La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica $(C_2H_5O)_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(C_2H_5O)_n] = n \cdot M(C_2H_5O)$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es M (C_2H_5O) = 45 g · mol⁻¹, y la de la fórmula molecular es M (C_2H_5O)_n = 90 g · mol⁻¹, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(C_2H_5O)_n] = n \cdot M(C_2H_5O) \implies n = \frac{M[(C_2H_5O)_n]}{M(C_2H_5O)} = \frac{90 \cdot g \cdot mol^{-1}}{45 \cdot g \cdot mol^{-1}} = 2.$$

La formula molecular del compuesto es, por tanto, C₄H₁₀O₂.

Resultado: a) C_2H_5O ; b) $C_4H_{10}O_2$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para las moléculas BCl₃ y NH₃, indica:

- a) El número de pares de electrones sin compartir de cada átomo central.
- b) La hibridación del átomo central.
- c) Justifica la geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

Solución:

Las estructuras electrónicas son:

- B: $1s^2 2s^2 2p_x^{-1}$
- N: $1s^2 2s^2 2p_x^{-1} 2p_y^{-1} 2p_z^{-1}$
- a) El B, átomo central de la molécula BCl₃, no presenta ningún par de electrones sin compartir, pues sus 3 electrones de la capa de valencia son compartidos, en sus uniones covalentes, con los 3 átomos de Cl a los que se une. Su estructura de Lewis es:



El N, en cambio, de los 5 electrones de su capa de valencia, utiliza los electrones del subnivel 2p para unirse covalentemente a tres átomos de hidrógeno, quedando sin compartir el par de electrones libre del subnivel 2s. Su estructura de Lewis es:



b) El B promociona un electrón del orbital 2s a uno de los orbitales 2p vacío, quedando por ello con tres electrones desapareados (covalencia 3). Por combinación lineal de estos orbitales atómicos se forman 3 orbitales híbridos sp² equivalentes en forma y energía, con un electrón desapareado en cada uno de ellos.

El N no promociona ningún de electrón, y por combinación lineal de los 4 orbitales de valencia, el orbital 2s y los 3 orbitales 2p, se forman 4 orbitales híbridos sp³ equivalentes en forma y energía, albergando uno de ellos un par de electrones sin compartir, y un electrón desapareado en los otros tres.

c) Según esta teoría, los pares de electrones enlazantes, en la molécula BCl_3 el átomo de boro no posee pares de electrones libres, para conseguir que la repulsión entre ellos sea mínima, se orientan en el espacio alejándose entre sí todo lo necesario. Por ello, la disposición más separada para los átomos de cloro es la que corresponde a un triángulo equilátero, con el átomo de B en el centro del triángulo, y los átomos de Cl (y, por ello, los pares de electrones enlazantes) en los vértices del triángulo. Luego, la molécula BCl_3 presenta geometría plana triangular.



El la molécula NH_3 el átomo de nitrógeno posee un par de electrones no compartido o libre y tres pares de electrones compartidos, por lo que la orientación que asumen para conseguir la mínima repulsión entre ellos es la que corresponde a un tetraedro, situándose en el vértice superior el par de electrones libres y en los vértices de la base los átomos de hidrógeno. Esto hace que la geometría de la molécula sea piramidal trigonal, con un ángulo inferior a los 109° del tetraedro debido a la mayor interacción del par de electrones libres sobre los pares enlazantes.

CUESTIÓN 3.- Para cada una de las reacciones siguientes, indica razonadamente si se trata de reacciones de oxidación-reducción. Identifica, en su caso, el agente oxidante y el reductor.

a) Fe +2 HCl
$$\rightarrow$$
 FeCl₂ + H₂; b) 2 NaBr + Cl₂ \rightarrow 2 NaCl + Br₂ c) CaCO₃ + 2 HNO₃ \rightarrow Ca(NO₃)₂ + CO₂ + H₂O

Solución:

a) Ésta es una reacción de oxido-reducción debido al cambio que se produce en los números de oxidación de los elementos hierro e hidrógeno.

El hierro metal se oxida a ión hierro (II), mientras que el protón se reduce a hidrógeno molecular. De ello se deduce que el hierro metal es el reductor y el protón el oxidante. Las semirreacciones redox son: $Fe - 2 e^- \rightarrow Fe^{2+}$; $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$.

b) En esta reacción el ión bromuro y el cloro molecular son los que experimentan cambios en sus números de oxidación, por lo que la reacción es de oxido-reducción.

Por oxidarse el ión bromuro a bromo molecular actúa como reductor, siendo el cloro molecular, que se reduce a ión cloruro, el agente oxidante. Las semirreacciones de oxido-reducción son:

$$2 \text{ Br}^- - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{ Br}_2;$$
 $\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Cl}^-.$

c) Como en esta reacción no aparece ningún elemento que cambie su número de oxidación no es de oxidación-reducción.

PROBLEMA 1.- El pH de una disolución de ácido nítrico es 1,50. Si a 25 mL de esta disolución se añaden 10 mL de una disolución de la base fuerte KOH 0.04 M, calcula:

- a) El número de moles de ácido nítrico que queda sin neutralizar.
- b) Los gramos de base que se necesitarían para neutralizar el ácido de la disolución anterior. DATOS: $A_r(K)=39$ u; $A_r(O)=16$ u; $A_r(H)=1$ u.

Solución:

 $M (KOH) = 56 g \cdot mol^{-1}$.

a) El ácido nítrico es un ácido extremadamente fuerte y en disolución se encuentra totalmente disociado, siendo su concentración la misma que la de iones $[H_3O^+]$ e igual a $10^{-pH} = 10^{-1.50} = 10^{0.5} \cdot 10^{-2} = 3.16 \cdot 10^{-2} = 0.0316$ M.

Los moles de ácido en los 25 mL son:

$$M = \frac{n \ (moles)}{V \ (L)} \quad \Rightarrow \quad n = M \ (moles \cdot L^{-1}) \cdot V \ (L) = 0.0316 \ moles \cdot L^{-1} \cdot 0.025 \cdot L = 7.9 \cdot 10^{-4} \ moles.$$

La base, por ser también muy fuerte, se encuentra totalmente disociada, siendo los moles que se

consumen:
$$M = \frac{n \ (moles)}{V \ (L)}$$
 \Rightarrow $n = M \ (moles \cdot L^{-1}) \cdot V \ (L) = 0.04 \ moles \cdot L^{-1} \cdot 0.010 \cdot L = 4 \cdot 10^{-4} \ moles.$

Al transcurrir la reacción de neutralización mol a mol, como lo pone de manifiesto su ecuación:

 HNO_3 (aq) + KOH (aq) \rightleftharpoons KNO_3 (aq) + H_2O (l), los moles de ácido que quedan sin neutralizar es la diferencia entre sus moles y los de base, es decir: $7.9 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4} = 3.9 \cdot 10^{-4}$ moles de HNO_3 sin neutralizar.

b) Como para neutralizar el ácido se necesitan sus mismos de moles de base, los gramos de ésta que se necesitan son: $7.9 \cdot 10^{-4} \frac{56 \text{ g KOH}}{1 \frac{\text{mol KOH}}{1 \frac{\text{mol KOH}}{1}}} = 0.0442 \text{ g}.$

Resultado: a) $3.9 \cdot 10^{-4}$ moles; b) 0.0442 g.