

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2007 / ENUNCIADOS

BLOQUE 1.- A) Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos $_{19}\text{K}$ y $_{17}\text{Cl}$ y sus iones K^+ y Cl^- .
 B) Justifica la razón por la que el radio del ión K^+ (0,133 nm) es inferior al del ión Cl^- (0,181 nm).
 C) ¿Qué se entiende por primera energía de ionización de un átomo? Señala la causa principal por la que la primera energía de ionización del átomo de potasio es también menor que la del átomo de cloro.

BLOQUE 2.- A) Dibuja la estructura de Lewis del CO_2 y SO_2 mostrando todos los pares de electrones de valencia (enlazantes y no enlazantes).
 B) Indica el valor del ángulo de enlace en el CO_2 y explica por qué el ángulo de enlace en el SO_2 es menor que el del CO_2 .
 C) Identifica el tipo de fuerza intermolecular más importante para cada sustancia en estado líquido.
 DATOS: $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$.

BLOQUE 3.- A) Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ a una determinada temperatura:

Experiencia	$[\text{A}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{B}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$V_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
1	0,2	0,2	$8 \cdot 10^{-3}$
2	0,6	0,2	$24 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,4	$32 \cdot 10^{-3}$

Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

B) Al mezclar y calentar en un tubo de ensayo una disolución acidulada de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) con otra de permanganato de potasio (KMnO_4) el color violeta del permanganato desaparece debido a la reacción: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

1º.- Ajusta la reacción anterior por el método del ión-electrón.

2º.- Si se repite la experiencia anterior a temperatura ambiente, el color violeta no desaparece. ¿Cómo se podría explicar este comportamiento?

Resultado: a) $\alpha(\text{A}) = 1$; $\beta(\text{B}) = 2$.

BLOQUE 4.- A) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

1º.- 3-metil-1,3-pentadieno.

2º.- metilbutanona.

3º.- 1,3-diclorobenceno.

4º.- propanoato de metilo.

B) Justifica por qué la molécula $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ presenta isomería óptica.

C) Escribe y nombra el compuesto que se forma al añadir Br_2 (disuelto en CCl_4) al propeno en ausencia de luz. Explica brevemente por qué a este tipo de reacción orgánica se le denomina de adición.

BLOQUE 5.- A) Escribe la reacción del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcula el pH de una disolución 0,25 M de ácido acético.

B) Escribe la reacción de la base conjugada del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcula su valor numérico.

C) Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , NaCH_3COO y K_2SO_4 . Indica que par de sustancias permite formar una disolución reguladora del pH.

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: a) $\text{pH} = 2,67$; b) $K_b = 5,56 \cdot 10^{-10}$.

BLOQUE 6.- Se desea determinar en el laboratorio la variación de entalpía correspondiente a la reacción de neutralización: $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.

A) Dibuja el montaje experimental necesario indicando los nombres de los materiales que se deben utilizar.

B) Al mezclar 50 mL de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 2 M con otros 50 mL de $\text{NaOH}(\text{aq})$ 2 M la temperatura varía de 21 °C a 32 °C. ¿Cuál será el calor desprendido en el experimento?

C) Calcula el valor (en kJ/mol) de la variación de entalpía en la reacción de neutralización e indica al menos una razón que justifique el error del cálculo achacable al montaje experimental realizado.

DATOS: $c_{\text{esp}}(\text{agua}) = 4,20 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; $d_{\text{disolución}} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Resultado: b) $Q = 4,23 \text{ kJ}$; c) $Q = 42,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

BLOQUE 1.- A) Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos $_{19}\text{K}$ y $_{17}\text{Cl}$ y de sus iones K^+ y Cl^- .

B) Justifica la razón por la que el radio del ión K^+ (0,133 nm) es inferior al del ión Cl^- (0,181 nm).

C) ¿Qué se entiende por primera energía de ionización de un átomo? Señala la causa principal por la que la primera energía de ionización del átomo de potasio es también menor que la del átomo de cloro.

Solución:

A) Las configuraciones electrónicas de los elementos Cl, de $Z = 17$ y K, de $Z = 19$ son:

Cl ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; K ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3s^1$, y la de sus iones Cl^- , con un electrón más que el átomo neutro, y K^+ , con un electrón menos que el átomo neutro, son:

Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

B) La razón por la que el ión K^+ es de menor tamaño que el Cl^- , se encuentra en que ambos iones tienen el mismo número de electrones en su corteza, son isoelectrónicos, pero distinto número atómico, más carga positiva, protones, en el núcleo del primero que del segundo, por lo que la atracción carga nuclear-electrones de la corteza, es más intensa en el que posee más protones nucleares, K^+ , que en el que tiene menos protones en el núcleo, Cl^- , lo que provoca una mayor contracción en el volumen del primero y, por ello, una mayor disminución de su radio iónico, que en el del segundo.

C) Primera energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para quitarle un electrón de su último nivel energético y forme un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

La causa principal por la que la energía de ionización del K es menor que la del Cl, se debe a que la formación del ión se produce para que la especie adquiriera la configuración electrónica estable del gas noble más próximo, y como el átomo de cloro, un no metal, adquiere dicha configuración aceptando un electrón, es mucho más difícil que lo consiga quitándoselo.

También se puede explicar recordando que, por ser el potencial de ionización una propiedad que aumenta al avanzar en un período y disminuye al bajar en un grupo, es decir, es una propiedad periódica, al encontrarse el electrón a arrancar en el K más alejado del núcleo que el del Cl, se encuentra menos fuertemente retenido y se necesita aplicar menos energía para arrancarlo.

BLOQUE 3.- A) Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ a una determinada temperatura:

Experiencia	$[\text{A}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{B}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$V_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
1	0,2	0,2	$8 \cdot 10^{-3}$
2	0,6	0,2	$24 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,4	$32 \cdot 10^{-3}$

Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

B) Al mezclar y calentar en un tubo de ensayo una disolución acidulada de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) con otra de permanganato de potasio (KMnO_4) el color violeta del permanganato desaparece debido a la reacción: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

1º.- Ajusta la reacción anterior por el método del ión-electrón.

2º.- Si se repite la experiencia anterior a temperatura ambiente, el color violeta no desaparece. ¿Cómo se podría explicar este comportamiento?

Solución:

A) Para determinar el orden de un reactivo se toman dos experiencias. Se observa, que al duplicar o triplicar la concentración de un reactivo, manteniendo constante la del otro, se duplica o triplica la velocidad, y dividiendo la expresión con mayor valor de velocidad entre la de menor valor, se obtiene el orden de uno de los reactivos y, en consecuencia, el orden de reacción.

Procediendo para las experiencias 1 y 2, se observa que la velocidad de reacción se triplica cuando, manteniendo constante la concentración de B, se triplica la concentración de A. Las velocidades de reacción de cada experiencia es: $v_1 = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$; $v_2 = k \cdot [3 \cdot \text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{24 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 3^\alpha \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 3 = 3^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

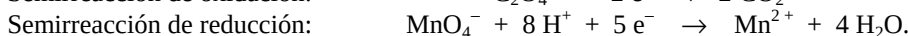
Repitiendo el proceso para las experiencias 1 y 3, se observa como al duplicar la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad se cuadruplica, siendo las velocidades de reacción para cada experiencia: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; $v_3 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [2 \cdot B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

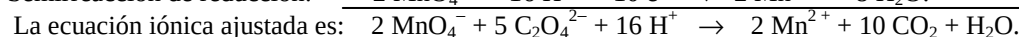
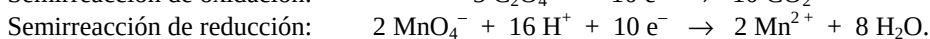
$$\frac{32 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow 2^2 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 2$$

La ecuación general de la velocidad es pues: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$, siendo el orden de reacción para cada reactivo, 1 respecto de A y 2 respecto de B. La expresión de la constante de velocidad se obtiene al despejarla de la expresión de velocidad, es decir: $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2}$, siendo las unidades de la velocidad y constante de velocidad: v (moles $\cdot$ L⁻¹ $\cdot$ s⁻¹) y para k: k (moles⁻² $\cdot$ L² $\cdot$ s⁻¹).

B) Conociendo las especies que se oxidan y se reducen, sus semirreacciones de oxido-reducción son:



Al tener las semirreacciones distinto número de electrones, estos se igualan multiplicando cada una por el coeficiente electrónico de la otra, se suman para eliminarlos y queda la ecuación iónica ajustada:



c) Si la reacción no se produce a temperatura inferior a la anterior, ello se debe a que al ser la reacción endotérmica necesita el suministro de calor.

Resultado: a) α (A) = 1; β (B) = 2.

BLOQUE 5.- A) Escribe la reacción del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcula el pH de una disolución 0,25 M de ácido acético.

B) Escribe la reacción de la base conjugada del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcula su valor numérico.

C) Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄, NaCl, KNO₃, NaCH₃COO y K₂SO₄. Indica que par de sustancias permite formar una disolución reguladora del pH.

DATOS: K_a (CH₃COOH) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

A) La reacción del ácido acético con el agua es: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$, y la constante de acidez del ácido responde a la expresión: $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$, para determinar

el pH de la disolución 0,25 M, hay que establecer los moles de cada una de las especies en el equilibrio. Para ello, considerando que reaccionan α moles $\cdot$ L⁻¹ del ácido con el agua para formar α moles $\cdot$ L⁻¹ de ión acetato y α moles $\cdot$ L⁻¹ de ión oxonio o hidronio, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

Concentración en el equilibrio: $0,25 \cdot (1 - \alpha)$ $0,25 \cdot \alpha$ $0,25 \cdot \alpha$,
y llevando estos valores a la constante de equilibrio, despreciando α en el denominador frente a 1 y operando, se tiene para α el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,25^2 \cdot \alpha^2}{0,25 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,25}} = \sqrt{72 \cdot 10^{-6}} = 8,49 \cdot 10^{-3} \text{ M,}$$

Siendo la $[H_3O^+] = 0,25 \cdot 8,49 \cdot 10^{-3} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, correspondiendo a la disolución el pH:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 2,12 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,12 = 3 - 0,33 = 2,67.$$

B) La base conjugada es el ión acetato, y su reacción con el agua es:

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y la constante de basicidad de la base corresponde a

la expresión: $K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$, y multiplicando y dividiendo por $[H_3O^+]$ se obtiene:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [H_3O^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

C) Una disolución reguladora es la que contiene, en concentración relativamente elevada, un ácido débil y una sal soluble que al disociarse produce la base conjugada del ácido. Luego, sólo el ácido acético y el acetato de sodio cumplen la condición expuesta para formar una disolución reguladora o tampón.

Resultado: a) pH = 2,67; b) $K_b = 5,56 \cdot 10^{-10}$.