

Universidad de Castilla la Mancha - LOGSE - Junio 2.003

Opción A

1.- El efluente residual de una empresa de tratamiento de superficies metálicas contiene un 0,2% en peso de ácido sulfúrico, debiendo ser neutralizado mediante la adición de hidróxido de sodio. Concretamente, se pretende tratar 125 L de la corriente residual ácida con una disolución de hidróxido de sodio 2,5 M. Calcula: el volumen de disolución de hidróxido de sodio 2,5 M que es preciso utilizar para la neutralización completa del efluente residual. El pH de la disolución resultante si se añade 50 mL más de los necesarios de la disolución de hidróxido de sodio.

DATOS: Densidad de la corriente residual = $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; Ar(H)=1u; Ar(O)=16u; Ar(S)=32u.

125 L corriente
$$\cdot \frac{1000 \text{ ml corriente}}{1 \text{L corriente}} \cdot \frac{1 \text{ gr corriente}}{1 \text{ml corriente}} \cdot \frac{0.2 \text{ gr H}_2 \text{SO}_4}{100 \text{ gr corriente}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2 \text{SO}_4}{98 \text{ gr H}_2 \text{SO}_4} = 2.55 \text{ mol H}_2 \text{SO}_4$$

H₂SO₄ + 2 NaOH \leftrightarrow Na₂SO₄ + 2 H₂O Neutralización

2.55 mol $= \frac{n}{M} = \frac{5.1 \text{ mol}}{2.5 \text{ mol}/L} \rightarrow \text{V} = 2.04 \text{ L de NaOH}$

Si a la disolución resultante se le añaden 50 mL más, habrá un exceso de moles de NaOH

$$n = M \cdot V = 2.5M \cdot 0.05L = \textbf{0.125 moles NaOH}$$

$$V_{TOTAL} = 125L + 2.04L + 0.05L = 127.09L$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0.125 \text{ mol}}{127.09 \text{ L}} = \textbf{9.84 \cdot 10^{-4} M NaOH}$$

Al ser el NaOH una base muy fuerte está totalmente disociada, por lo que hay 9.84-10⁻⁴ M OH⁻

$$pH = 14 - pOH = 14 - log[OH^{-}] = 14 - log[9.84 \cdot 10^{-4}] \rightarrow pH = 10.99$$

- 2.- En la combustión completa en condiciones estándar de 6 L de eteno (C_2H_4), medidos a 27°C y 740 mm de Hq, se desprenden 314,16 kJ, quedando el aqua en estado gaseoso. Calcula:
 - a) La entalpía de combustión estándar del eteno.
 - b) La entalpía de formación a 298 K del eteno.

c) La variación de entropía a 298 K para el proceso de combustión considerado. DATOS: $\Delta G^{\circ}(\text{combustión C}_2H_4)=-1314,15 \text{ kJ·mol}^{-1}; \ \Delta H_f^{\circ}[CO_2(g)]=-393,5 \text{ kJ·mol}^{-1}; \ \Delta H_f^{\circ}[H_2O(g)]=-241,8 \text{ kJ·mol}^{-1}; \ R=0,082$ atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

Método I: Ley de Hess

$$2 C (s)$$
 + $2 O_2 (g)$ → $2 CO_2 (g)$ $\Delta H_F^0 = 2(-787) \text{ kJ/mol}$
 $2 H_2 (g)$ + $O_2 (g)$ → $2 H_2 O (g)$ $\Delta H_F^0 = 2(-483.6) \text{ kJ/mol}$
 $2 CO_2 (g)$ + $2 H_2 O (g)$ → $C_2 H_4 (g)$ + $3 O_2 (g)$ $\Delta H_C^0 = +1325.57 \text{ kJ/mol}$
 $2 C (s)$ + $2 H_2 (g)$ → $C_2 H_4 (g)$ $\Delta H_F^0 = 54.97 \text{ kJ/mol}$

Método II:

$$C_2H_4(q) + 3 O_2(q) \rightarrow 2 CO_2(q) + 2 H_2O(q)$$

$$\Delta H^{\circ}{}_{F} = \sum \Delta H^{\circ}{}_{F} \ (P) \ - \sum \Delta H^{\circ}{}_{F} \ (R) \rightarrow -1325.57 = [2 \cdot (-6.84) + 2 \cdot (-241.8)] - \Delta H^{\circ}{}_{F} (CH_{4}) \rightarrow \Delta H^{\circ}{}_{F} (CH_{4}) = -54.97 \ \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \rightarrow \Delta S^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{-T} = \frac{(-1314.15) - (-1325.57)}{-298} \rightarrow \Delta S^{\circ} = -38.32 \ \ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Junio 2003

- 3.- Justifica la verdad o falsedad de los siguientes enunciados:
 - Una combinación posible de números cuánticos para un electrón situado en un orbital 2p es (2, 0, 0, ½)
 - El primer potencial de ionización del Ne es superior al del Na.

Α

$$m = -1 \ 0 \ +1$$

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Ne =
$$1s^2 2s^2 2p^6$$

Verdadera. Potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en un ión positivo gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

B Na =
$$1s^2 2s^2 2p^6$$

 $3s^1$

El Ne es un gas noble con configuración electrónica muy estable, mientras que el Na posee un electrón más. Como todo elemento tiende a conseguir la configuración electrónica estable del gas noble más próximo (cumpliendo la regla del octeto, excepto los elementos del primer periodo), es fácil comprender que el primer potencial de ionización del Na sea mucho menor que el del Ne.

- Para un determinado equilibrio químico, en fase gaseosa, se sabe que un aumento en la temperatura provoca el desplazamiento de la reacción hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión provoca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha. Indica, justificadamente, de cuál de estos tres equilibrios se trata:
 - a) $A + B \leftrightarrow C + D$, exotérmica b) $A + B \leftrightarrow C$, endotérmica

 - c) $2 A \leftrightarrow B$, exotérmica.

Según el principio de Le Chatelier:

- † T : R 🗲 P : para reacciones exotérmicas, ya que la reacción consume calor, desplazándose hacia el sentido endotérmico.
- † P: R → P: hacia donde haya menor nº de moles

Por lo tanto, se trata de la reacción c) $2 A \leftrightarrow B \Delta H < 0$

5.- Formula y nombra dos posibles isómeros de fórmula C₄H₈O, indicando el tipo de isomería.

Butanal

Butanona

CH₃-CH₂-CH₂-CHO

CH3-CO-CH2-CH3

Isomería Funcional

Opción B

- 1.- La reacción del dióxido de manganeso con bromato de sodio en presencia de hidróxido de potasio, rinde como productos permanganato de potasio, bromuro de sodio y agua.
 - Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
 - Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcula los gramos de dióxido de manganeso necesarios para obtener 500 mL de una disolución 0,1 M de permanganato de potasio.

DATOS: Ar(O)=16u; Ar(Mn)=55u.

+4 +5 +7 -1

MnO₂ + NaBrO₃ + KOH → KMnO₄ + NaBr + H₂O

Oxidación

Reducción

BrO₃⁻ + 3 H₂O + 6 e⁻ → Br ⁻ + 6 OH⁻

× 2

$$2 \text{ MnO₂} + 8 \text{ OH}⁻ → 2 \text{ MnO₄}⁻ + 4 H₂O + 6 e⁻ → Fr ⁻ + 6 OH⁻$$

BrO₃⁻ + 3 H₂O + 6 e⁻ → Br ⁻ + 6 OH⁻

Ecuación Iónica 2 MnO₂ + 2 OH⁻ + BrO₃⁻ → 2 MnO₄⁻ + Br ⁻ + H₂O

Ecuación Molecular 2 MnO₂ + NaBrO₃ + 2 KOH → 2 KMnO₄ + NaBr + H₂O

 $0.5 \text{ L KMnO}_4 \cdot \frac{0.1 \text{ mol } \text{ KMnO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{MnO}_2}{2 \text{ mol } \text{KMnO}_4} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{87 \text{ gr } \text{MnO}_2}{1 \text{ mol } \text{MnO}_2} = \textbf{5.8 g MnO}_2$



2- Para el equilibrio A (g) \leftrightarrow 2 B (g) a 35°C, la constante Kp vale 0,32 atm, encontrándose el compuesto A disociado en un 40 %. Calcula:

- a) Las fracciones molares de A y B en el equilibrio.
- b) La presión total del sistema.
- c) Las presiones parciales de los compuestos A y B.
- d) El valor de Kc.

DATOS: R=0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

$$\begin{array}{cccc} & A \ (g) & \leftrightarrow & 2B \ (g) & & T = 308 \ K \\ n_0 & n & & & K_{P} = 0.32 \\ n_{eq} & n(1-\alpha) & & 2n\alpha & & \alpha = 0.4 \end{array}$$

0.6n 0.8n
$$n_T$$
 = 1.4 moles
$$\chi_B = 1 - \chi_A = 1 - 0.428 \rightarrow \chi_B = 0.572$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{0.6n}{1.4n} \rightarrow \chi_A = 0.428$$

$$K_{P} = \frac{\left(P_{P, B}\right)^{2}}{P_{P, A}} = \frac{\left(P_{T} \cdot \chi_{B}\right)^{2}}{P_{T} \cdot \chi_{A}} = \frac{P_{T} \cdot \chi_{B}^{2}}{\chi_{A}} \rightarrow \ 0.32 = \frac{P_{T} \cdot 0.572^{2}}{0.428} \rightarrow \textbf{P_{T}} = \textbf{0.42 atm}$$

$$P_{P,A} = P_T \cdot \chi_A = 0.42 \cdot 0.428 \rightarrow P_{P,A} = 0.18$$
 atm

$$P_{P, B} = P_T \cdot P_{P, A} = 0.42 \cdot 0.18 \rightarrow P_{P, B} = 0.24$$
 atm

$$K_{P} = K_{C} \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_{C} = \frac{K_{P}}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0.32}{(0.082 \cdot 308)^{1}} \rightarrow K_{C} = 0.012$$



- a) Explica cual es la hibridación de los orbitales de los átomos de carbono en la molécula de eteno.
- b) Indica si las moléculas de H₂O y CO₂ presentan momento dipolar.

En la molécula de eteno cada carbono utiliza tres orbitales híbridos sp² con un electrón cada uno, quedando sin hibridar, y con un electrón desapareado, un orbital 2p. Uno de los orbitales sp² lo emplea cada átomo para unirse entre sí mediante un enlace tipo s, y por solapamiento lateral de los orbitales 2p de cada átomo se forma el enlace tipo p. Los otros dos orbitales híbridos que queda a cada carbono los emplean para unirse a los átomos de hidrógeno.

La molécula CO₂ tiene geometría lineal y es apolar por compensarse los momentos dipolares de sus enlaces, mientras que la de H₂O tiene geometría angular y es polar, por ser mayor que cero la resultante de los momentos dipolares de los enlaces.

4.- Indica en los siguientes pares de iones cual es el de mayor radio: K^+ y Ca^{2+} ; S^{2-} y Cl^- . Justifica la respuesta. DATOS: Z(K) = 19; Z(Ca) = 20; Z(S) = 16; Z(Cl) = 17

$$K^+= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$Ca^{2+}= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Son isoelectrónicos, es decir, tienen el mismo n^0 de e^- en la corteza. El ión con mayor carga nuclear es el catión Ca^{2+} (mayor Z), con lo que la carga positiva atrae más fuertemente los e^- de la corteza provocando una mayor contracción de su volumen, lo que se traduce en una mayor disminución de su radio iónico. Por ello, el K^+ es el de mayor radio iónico

$$S^{2-}= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

$$CI^{-}= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Son isoelectrónicas, siendo el ión S²- el que posee una menor carga nuclear (menor Z), por lo que la atracción sobre los e⁻ de la corteza es menos intensa que en el ión Cl⁻, lo que se traduce en una menor contracción de su volumen, y en consecuencia en un mayor tamaño de su radio iónico

5.- Para la pila Cd/Cd²⁺ // Ag⁺/Ag:

- a) Indica las reacciones anódica y catódica.
- b) Indica la reacción global de la pila y calcula su potencial normal.

DATOS: $E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V}$; $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0.80 \text{ V}$.

$$\begin{cases} \text{Ox. (ánodo)} \\ \text{Red. (cátodo)} \end{cases} \begin{cases} \text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \, \text{e}^{-} \, \text{E}^{0} = -0.40 \\ \text{Ag}^{+} + 1 \, \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag} \quad \text{E}^{0} = 0.80 \end{cases} \rightarrow \text{Cd} + 2 \text{Ag}^{+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{Ag} \rightarrow \Delta \text{E}^{0}_{\text{pila}} = 1.20 \text{ V}$$