Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Septiembre 2.014

Opción A

1.- La entalpía estándar de combustión de la propanona (CH_3-CO-CH_3) es -1787,2 kJ.mol^{-1}. Las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son -393,5 y -285,8 kJ.mol^{-1}, respectivamente.

a) Escribe las reacciones anteriores y la de formación de la propanona.

Calcula:

b) La entalpía estándar de formación de la propanona.

c) Los gramos de propanona que deben quemarse para generar 3500 kJ de energía calorífica.

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3\ (l) + 4\ O_2\ (g) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l) \qquad \Delta H_C^o = -1787.2\ kJ/mol$$

$$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H_F^o = -393.5\ kJ/mol$$

$$H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_F^o = -285.8\ kJ/mol$$

Si nos fijamos en la reacción de combustión de la propanona:

$$\Delta H^o_R = \sum \Delta H^o_F\ (\text{productos}) - \sum \Delta H^o_F\ (\text{reactivos}) \rightarrow -1787.2 = [3\cdot(-393.5) + 3\ (-285.8)] - [\Delta H^o_F\ (C_3H_6O)]$$

$$\rightarrow \mathbf{\Delta H^o_F\ (C_3H_6O) = -250.7\ {}^{kJ}/_{mol}}$$

$$-3500\ kJ \cdot \frac{1\ mol\ C_3H_6O}{-1787.2\ mol\ C_3H_6O} \cdot \frac{58\ gr\ C_3H_6O}{1\ mol\ C_3H_6O} = \mathbf{113.58\ gr\ C_3H_6O}$$

2.- El ácido clorhídrico comercial es una disolución acuosa concentrada de HCl. Se disuelven 5 mL de ácido clorhídrico comercial en agua suficiente para obtener 0,5 litros de una disolución que denominaremos como "ácido diluido". Para neutralizar completamente los 0,5 litros de este ácido diluido se necesitan 582 mL de hidróxido de sodio 0,1 M.

a) Escribe la reacción de neutralización y calcula los moles de ácido contenidos en el ácido diluido.

b) Calcula el pH del ácido diluido.

c) Calcula la molaridad del ácido clorhídrico comercial.

$$HCl + NaOH \leftrightarrow NaCl + H_2O$$

5ml en 0.5L 0.582 L, 0.1M

La reacción de neutralización ocurre mol a mol, según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$0.582\ L\ NaOH \cdot \frac{0.1\ mol\ NaOH}{1\ L} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{1\ mol\ NaOH} = \mathbf{0.0582\ mol\ HCl}$$

Para calcular el pH del ácido diluido estudiamos la reacción del ácido clorhídrico, un ácido muy fuerte:

$$HCl \leftrightarrow Cl^- + H^+$$

$$C_0 \quad \frac{0.0582\ mol\ HCl}{0.5\ l} = \mathbf{0.1164\ M}$$

$$C_f \quad \mathbf{0.1164\ M} \quad \mathbf{0.1164\ M}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log [0.1164] = 3.46 \rightarrow \mathbf{pH = 0.93}$$

La molaridad de ácido clorhídrico comercial será con el volumen de 5mL:

$$M = \frac{0.0582\ mol\ HCl}{0.005\ l} = \mathbf{11.64\ M}$$

3.- Sean las siguientes sustancias: cloruro de potasio, cobre y dióxido de azufre. Justifica el tipo de enlace que presentan y, en base a ello, explica las diferencias entre sus solubilidades en agua, sus temperaturas de fusión y sus conductividades eléctricas.

Cloruro de sodio:

Na: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3\mathbf{s^1}$ Cl: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\mathbf{p^5}$

Al sodio le sobra un electrón para completar la regla del octeto y al cloro le sobra uno, por tanto, el sodio le cederá un electrón al cloro formándose un **enlace iónico**. Es un compuesto soluble en agua puesto que las moléculas de agua son capaces de separa los cationes Na^+ de los aniones Cl^-. Tiene una elevada temperatura de fusión ya que cuesta mucha energía romper la red cristalina. Y sólo son conductores eléctricos en disolución acuosa ya que es donde los electrones tienen libertad de movimiento, al contrario que en la red iónica donde los átomos tienen posiciones fijas.

Cobre:

Cu: $1s^2\ 2s^2p^6\ \mathbf{3}s^2p^8\mathbf{d^9}\ 4s^2$

El átomo de cobre posee un orbital d semilleno ($3d^9$) y otro vacío (4d) por lo que presentará **enlace metálico**. No es soluble en agua. Tiene una elevadísima temperatura de fusión ya es extraordinaria la energía que se necesita para romper la red metálica. Son excelentes conductores de la electricidad ya que los electrones tienen total libertad de movimiento (los electrones de la capa superior se desplazan por el interior del metal).

www.clasesalacarta.com

Dióxido de Azufre:

S: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\mathbf{p^4}$ O: $1s^2\ 2s^2\mathbf{p^4}$

Tanto al azufre como al oxígeno le faltan 2 electrones para obtener la configuración de gas noble, por lo que ambos elementos compartirán dos electrones formándose un **enlace covalente**. Es un compuesto soluble en agua ya que sus enlaces están polarizados y su geometría es angular ($\sum \vec{\mu} \neq 0$). Su temperatura de fusión es baja ya que en este caso hay que romper fuerzas de van der Waals que son uniones intermoleculares débiles, necesitando poca energía para romperlas. No es conductor eléctrico, ya que no existen cargas eléctricas en su estructura.

4.- Razona la verdad o falsedad de los siguientes enunciados: En la electrólisis:

a) La oxidación se produce en el cátodo.
b) La reacción redox se produce de forma espontánea.

(a) **Falsa**, en el ánodo (polo positivo) es dónde ocurre la oxidación o pérdida de electrones y la reducción se lleva a cabo en el cátodo (polo negativo).
(b) **Falsa**, en la electrólisis la reacción redox no es espontánea, sino que se emplea la energía eléctrica para llevarla a cabo.

5.- Sean las combinaciones de números cuánticos (2,1,0,-1/2) y (2,0,0,1/2). Razona cuál de ellas podría corresponder a un electrón de valencia del berilio (Z = 4).

Be: $1s^2\ \mathbf{2s^2}$

El electrón $2s^1$ posee como números cuánticos (2,0,0,+½) y el electrón $2s^2$ posee los números (2,0,0,-½). Por tanto, de las dos combinaciones posibles la única que corresponde a un electrón de valencia del berilio es la segunda.

Opción B

1.- En un reactor de 4 litros de capacidad se encuentran en equilibrio 2 moles de A, 4 moles de B y 20 moles de C, siendo estas sustancias tres compuestos gaseosos entre los cuales se establece la siguiente reacción de equilibrio: A(g) + B(g) ↔ C(g).

a) Calcula la constante K_C de este equilibrio.
b) Si se añaden a esta mezcla 4 moles del compuesto B, calcula el valor del cociente de reacción y razona hacia donde se desplaza el equilibrio.
c) Calcula la concentración del compuesto C en esta nueva situación de equilibrio.

	A (g)	+	B (g)	↔	C (g)
n_{eq}	2		4		20

$$V = 4L \quad K_C = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}\cdot[B]_{eq}} = \frac{20/4}{2/4\cdot 4/4} \rightarrow \mathbf{K_C = 10}$$

	A (g)	+	B (g)	↔	C (g)
n_0	2		8		20

$$Q = \frac{[C]}{[A]\cdot[B]} = \frac{20/4}{2/4\cdot 8/4} \rightarrow \mathbf{Q = 5}$$

Como Q < K_C, significa que hay un exceso de productos, por lo que el equilibrio se desplazará hacia el sentido donde se consuman dichos productos, es decir, hacia la formación de reactivos (**R←P**).

	A (g)	+	B (g)	↔	C (g)
C_0	0.5M		2M		5M
C_{eq}	0.5+x		2+x		5-x

$$K_C = \frac{[A]_{eq}\cdot[B]_{eq}}{[C]_{eq}} \rightarrow 10 = \frac{(0.5+x)\cdot(2+x)}{5-x} \rightarrow -x^2-12.5x+49=0 \rightarrow \begin{cases} x_1=-15.63\ M \\ \mathbf{x_2=3.13\ M} \end{cases} \rightarrow \mathbf{[C]_{eq} = 1.86\ M}$$

2.- El yoduro de potasio reacciona con el dióxido de manganeso, en medio ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno), obteniéndose sulfato de manganeso (II) (tetraoxosulfato (VI) de manganeso (II)), sulfato de potasio (tetraoxosulfato (VI) de potasio), yodo molecular y agua.

a) Ajusta esta reacción por el método del ión-electrón.
b) Sabiendo que la pirolusita es un mineral que contiene un 80 % de dióxido de manganeso, calcula los gramos de este mineral necesarios para obtener 2538 g de yodo molecular.

Datos: Masas atómicas: I = 126,9; O = 16; Mn = 54,94

$$\overset{-1}{KI} + \overset{+4}{MnO_2} + H_2SO_4 \leftrightarrow \overset{+2}{MnSO_4} + \overset{+4}{K_2SO_4} + \overset{0}{I_2} + H_2O$$

www.clasesalacarta.com

Oxidación
$2\ I^- \rightarrow I_2 + \mathbf{2\ e^-}$

Reducción
$MnO_2 + \mathbf{4\ H^+} + \mathbf{2\ e^-} \rightarrow Mn^{2+} + \mathbf{2\ H_2O}$

$$2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$$
$$+$$
$$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$$

Ecuación Iónica $\quad 2\ I^- + MnO_2 + 4\ H^+ \rightarrow I_2 + Mn^{2+} + 2\ H_2O$

Ecuación Molecular $\quad \mathbf{2\ KI + MnO_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2 + 2\ H_2O}$

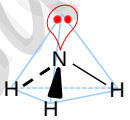
$$2538\ gr\ I_2 \cdot \frac{1\ mol\ \ I_2}{253.8\ gr\ I_2} \cdot \frac{1\ mol\ \ MnO_2}{1\ mol\ I_2} \cdot \frac{86.94\ gr\ \ KMnO_4}{1\ mol\ \ MnO_2} \cdot \frac{100}{80} = \mathbf{1086.75\ gr\ pirolusita}$$

3.- Para la molécula de amoniaco, indica razonadamente:
a) Los números cuánticos de los 5 electrones más externos del átomo de nitrógeno.
b) Cómo se produce la hibridación del átomo central de la molécula.
c) Cuál es su geometría molecular
d) La polaridad de los enlaces y de la molécula.

(a) La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es: $1s^2\ 2s^2p^3$, los números cuánticos de los electrones de valencia son:
- $2s^1$: (2, 0, 0, +½)
- $2s^2$: (2, 0, 0, -½)
- $2p^1$: (2, 1, -1, +½)
- $2p^2$: (2, 1, 0, +½)
- $2p^3$: (2, 1, +1, +½)

(b) El átomo de nitrógeno hibrida los dos orbitales 2s con los tres orbitales 2p, originándose 4 orbitales híbridos sp^3. Tres de los orbitales híbridos los emplea en formar enlaces simples sigma con tres átomos de hidrógeno. El cuarto orbital híbrido es donde se encuentran los dos electrones no enlazantes del nitrógeno.

(c) Según la teoría de repulsión de los electrones de la capa de valencia, los electrones se dispondrán en el espacio lo más alejados posibles, debido a la repulsión eléctrica (carga negativa). Por tanto, el amoniaco tendrá geometría pirámide trigonal, estando los tres átomos de hidrógeno en los vértices de la base, el par de electrones no enlazantes en el vértice superior de la pirámide y el átomo de nitrógeno en el centro de la misma.



(d) Los enlaces N–H están polarizados, ya que ambos átomos tienen distinta electronegatividad. El nitrógeno al ser más electronegativo tendrá una carga parcial negativa y cada átomo de hidrógeno una carga parcial positiva.
Por otro lado, la geometría de la molécula no es simétrica, por lo que el momento dipolar no es nulo, por el contrario, se ve incrementado por el par de electrones no enlazantes. Por tanto, la molécula de amoniaco es polar.

4.- Las temperaturas de fusión de los compuestos NaF, NaCl, NaBr y NaI son: 980°C, 801°C, 755°C y 651°C, respectivamente. Razona:
a) El orden de energía reticular.
b) A qué se debe esta variación.

La energía reticular es la energía que se libera en la formación de una red iónica a partir de sus iones en estado gaseoso y fundamental, por lo tanto, será mayor cuanto mayor sea el punto de fusión:.
Se debe a que la energía reticular es directamente proporcional a las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de enlace, es decir, e los radios iónicos. En este caso todos los compuestos tienen igual carga, sin embargo, el mismo elemento (sodio) se combina con distintos halógenos, que tienen distinto radio, siendo el orden creciente de radio: I > Br < Cl > F.

5.- Justifica el signo de ΔS y la espontaneidad de la reacción de formación del amoníaco gaseoso:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H < 0$$

La entropía es el grado de desorden que tiene un sistema, en este caso los reactivos tienen más desorden que los productos al tener más moles gaseosos. Por lo que la entropía final es mayor que la inicial, es decir, **$\Delta S > 0$**.
La espontaneidad de una reacción se estudia con la energía libre de Gibbs, siendo la reacción espontánea cuando $\Delta G < 0$. Por otro lado: $\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$, cuando la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y el $\Delta S > 0$, la reacción es **espontánea a cualquier temperatura**.

www.clasesalacarta.com