Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Septiembre 2.016

Opción A

1.- El cobre metálico reacciona con el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno), obteniéndose como productos de la reacción nitrato de cobre (II) (trioxonitrato (V) de cobre (II)), monóxido de nitrógeno y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
b) Calcula la masa de nitrato de cobre (II) que se obtendrá, a partir de 50 g de cobre y 250 ml de una disolución de ácido nítrico 0,1 M.

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O + H_2O$$

Oxidación

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ **x 3**

Reducción

$NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$ **x 2**

$$3\ Cu \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 6\ e^-$$
$$+$$
$$2\ NO_3^- + 8\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ NO + 4\ H_2O$$

Ecuación Iónica $\mathbf{3\ Cu + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O}$

Ecuación Molecular $\mathbf{3\ Cu + 8\ HNO_3 \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O}$

$3\ Cu$	+	$8\ HNO_3$	→	$3\ Cu(NO_3)_2$	+	$2\ NO$	+	$4\ H_2O$
50 gr		0.25 L 0.1 M		¿gr?				

Para saber cuál es el limitante, calculamos los gramos de $Cu(NO_3)_2$ que se formarían en ambos casos:

$$50\ gr\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63.5\ gr\ Cu} \cdot \frac{3\ mol\ Cu(NO_3)_2}{3\ mol\ Cu} \cdot \frac{187.5\ gr\ Cu(NO_3)_2}{1\ mol\ Cu\ Cu(NO_3)_2} = \mathbf{147.63\ gr\ Cu(NO_3)_2}$$

$$0.25\ L\ HNO_3 \cdot \frac{0.1\ mol\ HNO_3}{1\ L} \cdot \frac{3\ mol\ Cu(NO_3)_2}{8\ mol\ HNO_3} \cdot \frac{187.5\ gr\ Cu(NO_3)_2}{1\ mol\ Cu\ Cu(NO_3)_2} = \mathbf{1.75\ gr\ Cu(NO_3)_2}$$

Por tanto, el **reactivo limitante** es el **ácido nítrico**, obteniéndose 1.75 gr de nitrato cúprico.

2.- Se hacen reaccionar 60 mL de ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) 0,25 M con 200 mL de una disolución acuosa que contiene 1,5 g de hidróxido de sodio.

a) Escribe la reacción de neutralización ajustada y calcula los moles de ácido y base iniciales.
b) Calcula los moles de ácido o base en exceso en la reacción.
c) Calcula el pH de la disolución resultante.

H_2SO_4	+	$2\ NaOH$	↔	Na_2SO_4	+	$2\ H_2O$
0.06 L 0.25 M		0.2 L 1.5 gr				

$$0.06\ L\ disolución \cdot \frac{0.25\ mol\ H_2SO_4}{1\ L\ disolución} = \mathbf{0.015\ mol\ H_2SO_4}$$

$$1.5\ gr\ NaOH \cdot \frac{1\ mol\ NaOH}{40\ gr\ NaOH} = \mathbf{0.0375\ mol\ NaOH}$$

Para saber cuál es el reactivo limitante, calculamos los moles de base que hacen falta para neutralizar todos los moles del ácido y vemos si tenemos los suficientes o no:

$$0.015\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{2\ moles\ NaOH}{1\ mol\ H_2SO_4} = \mathbf{0.03\ moles\ NaOH}$$

Por lo tanto, el reactive limitante es el ácido sulfúrico, quedando en exceso el hidróxido de sodio:

$$n_{sobran} = n_{iniciales} - n_{reaccionan} = 0.0375 - 0.03 = \mathbf{0.0075\ moles\ sobran\ de\ NaOH}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - [-\log [H^+]] = 14 + \log (0.0075) \rightarrow \mathbf{pH = 11.87}$$

3.-

a) Los puntos de fusión de dos sustancias son -223°C y 3550°C; razona cuál de ellos corresponde al oxígeno molecular y cuál al diamante.
b) Justifica la hibridación y la geometría que presenta la molécula de tricloruro de boro.

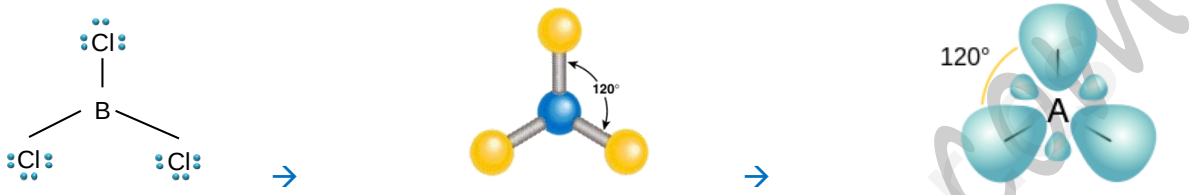
O_2.- se trata de una molécula con doble enlace covalente apolar. Es un doble enlace covalente puesto que los dos átomos de oxígeno ($1s^2\ 2s^2p^4$) necesitan compartir dos electrones para obtener la configuración electrónica más estable (s^2p^6). Es una

www.clasesalacarta.com

molécula apolar ya que dicho enlace no está polarizado al ser los dos átomos iguales y por tanto, tener la misma electronegatividad.

C.- el diamante es una red covalente. Es covalente puesto que los átomos de C ($1s^2\ 2s^2p^2$) necesitan compartir 4 electrones para obtener la configuración de gas noble. Es una red porque cada átomo de C se une mediante cuatro enlaces a otros cuatro átomos de C, formando una red cristalina. Estos cristales covalentes se caracterizan por tener puntos de fusión muy altos, por lo que al diamante le corresponderá el de 3550ºC, y al O_2 el de -223ºC.

BCl_3.- el Boro ($1s^2\ 2s^2p^1$) necesita promocionar su electrón $2s^2$ al orbital $2p_y$, para poder tener tres electrones desapareados ($1s^2\ 2s^1p^2$) y poder formar tres enlaces. De esta forma hibrida el orbital s con los dos orbitales $2p_x\ 2p_y$, originándose dos orbitales híbridos **sp^2**. Estos tres orbitales forman tres enlaces simples sigma con los tres átomos de cloro, formando entre ellos un ángulo de 120º. La geometría es trigonal plana, con los tres átomos de cloro en los vértices del triángulo y el átomo de boro en el centro del mismo. Se trata de una excepción de los enlaces covalentes, ya que el átomo central queda rodeado por un octeto incompleto (6 electrones).



4.- Razona cuál de las siguientes expresiones del producto de solubilidad es cierta para una disolución no saturada de cloruro de plata:

a) $[Ag^+]\cdot[Cl^-] = Ks$
b) $[Ag^+]\cdot[Cl^-] > Ks$
c) $[Ag^+]\cdot[Cl^-] < Ks$

	$AgCl\ (s)$	↔	$Ag^+\ (ac)$	+	$Cl^-(ac)$	$K_S = [Ag^+]_{eq}\cdot[Cl^-]_{eq}$
C_0	s					
C_f			s		s	$Q = [Ag^+]\cdot[Cl^-]$

Si no está saturada, significa que el equilibrio estará desplazado hacia la derecha, es decir, hacia la formación de los iones. Es decir, el cociente de reacción Q tiene que ser menor que el producto de solubilidad, por tanto: Q < Ks → **$[Ag^+]\cdot[Cl^-] < Ks$**.

5.- Justifica si son posibles o no las siguientes combinaciones de números cuánticos; en caso afirmativo, indica el orbital en el que se encuentra el electrón:

a) (2, 0, 0, ½)
b) (2, 2, 1,- ½)

(2, 0, 0, +½).- Sí es posible ya que si n = 2 (segundo periodo), l puede tomar los valores 0 y 1. Si l = 0, m sólo puede tomar el valor de 0. Y el número s puede ser ±½.
Se trata del electrón **$2s^1$**.

(2, 2, 1, -½).- No es posible, ya que si el número cuántico principal vale 2, el número cuántico secundario o azimutal sólo puede tomar los valores de 0 y 1.

Opción B

1.- La hidracina, N_2H_4, es un combustible líquido que ha sido utilizado para la propulsión de misiles y cohetes espaciales. La reacción de combustión de la hidracina con oxígeno gas da como resultado nitrógeno molecular y agua gas.

a) Escribe la ecuación ajustada de la reacción anterior así como las de formación de la hidracina líquida y el agua gas.
b) Calcula la entalpía de la reacción de combustión de la hidracina sabiendo que al reaccionar 100 g de esta sustancia se desprenden 1672 kJ.
c) Calcula la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida.

Datos: $\Delta H_f^o\ H_2O(g) = -241{,}8\ kJ.mol^{-1}$

$$N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$
$$N_2\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow N_2H_4\ (l)$$
$$H_2\ (g) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$$

$$100\ gr\ N_2H_4 \cdot \frac{1\ mol\ N_2H_4}{32\ gr\ N_2H_4} = \mathbf{3.125\ mol\ N_2H_4} \rightarrow \frac{-1672\ kJ}{3.125\ mol\ N_2H_4} \rightarrow \mathbf{\Delta H^o_C = -535.04\ {}^{kJ}/_{mol}}$$

Para calcular la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida empleamos la ley de Hess:

www.clasesparticulares.com

N_2 (g)	+	2 H_2O (g)	→	N_2H_4 (l)	+	O_2 (g)	ΔH^o_C = **+**535.04 kJ/mol
2 H_2 (g)	+	O_2 (g)	→	**2** H_2O (l)			ΔH^o_F = -**483.6**kJ/mol
N_2 (g)	+	2 H_2 (g)	→	N_2H_4 (l)			**ΔH^o_F = + 51.44 kJ/mol**

2.- Para el equilibrio: A(g) ↔ 2 B(g) a 35º C, la constante K_P vale 0,32 atm, encontrándose A disociado en un 40%. Calcula:
a) Las fracciones molares de A y B en el equilibrio.
b) La presión total del sistema.
c) El valor de Kc.

	A (g)	↔	2 B (g)	T = 308 K
n_0	n			K_P = 0.32
n_{eq}	n(1-α)		2nα	α = 0.4

$$n_T = 0.6n + 0.8n \rightarrow \mathbf{n_T = 1.4n\ moles} \rightarrow \begin{cases} \chi_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{0.6n}{1.4\,n} \rightarrow \mathbf{\chi_A = 0.42} \\ \chi_B = \frac{n_B}{n_T} = \frac{0.8n}{1.4\,n} \rightarrow \mathbf{\chi_{Bv} = 0.571} \end{cases}$$

	A (g)	↔	2 B (g)	T = 308 K
p_0	p			K_P = 0.32
p_{eq}	p(1-α)		2pα	α = 0.4

$$K_P = \frac{P^2_{B\,.eq}}{P_{A\,.eq}} \rightarrow 0.32 = \frac{(2p\alpha)^2}{p(1-\alpha)} = \frac{0.64p^2}{0.6p} \rightarrow 0.32 = 1.06p \rightarrow \mathbf{p = 0.3} \rightarrow \begin{cases} \mathbf{P_{A\,.eq} = 0.18\ atm} \\ \mathbf{P_{B\,.eq} = 0.24\ atm} \end{cases} \rightarrow \mathbf{P_T = 0.42\ atm}$$

$$K_P = K_C \cdot (R\cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = \frac{K_P}{(R\cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0.32}{(0.082\cdot 308)^1} \rightarrow \mathbf{K_C = 0.0126}$$

3.- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas: A, $1s^2 2s^1$; B, $1s^2 2s^2 2p^4$; C, $1s^2 2s^2 2p^5$ y D, $1s^2 2s^2 2p^2$, correspondientes a cuatro elementos en estado fundamental, razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
a) Los elementos A y B pueden formar un enlace iónico de fórmula AB_2.
b) El elemento más electronegativo y con mayor radio atómico es el C.

A: $1s^2\ 2s^1$, segundo periodo familia de los alcalinos → Litio
B: $1s^2\ 2s^2p^4$, Segundo periodo familia de los anfígenos → Oxígeno
Cuando estos dos átomos se unen, lo hacen mediante un enlace iónico donde el oxígeno acepta dos electrones, como el litio sólo puede ceder un electrón, se necesitan dos átomos de litio, por lo que se forma el óxido de litio: LiO_2, es por tanto, **verdadera**.

C: $1s^2\ 2s^2p^5$, periodo 2 grupo de los halógenos → Flúor
D: $1s^2\ 2s^2p^2$, periodo 2 grupo de los carbonoideos → Carbono
La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta conforme disminuimos el periodo y conforme avanzamos dentro de un mismo periodo, por lo que el elemento más electronegativo es el flúor.
El radio atómico es otra propiedad periódica, pero en este caso, aumenta conforme aumentamos de periodo y disminuye conforme avanzamos dentro de un periodo, por lo que el elemento con mayor radio atómico es el litio.
Por tanto, es **falsa**.

4.- Las siguientes reacciones rédox son espontáneas a 25ºC:

$$Rb + Cr^{3+} \rightarrow Rb^+ + Cr^{2+} \qquad Br_2 + 2\ Cr^{2+} \rightarrow 2\ Br^- + 2\ Cr^{3+}$$

Ordena los electrodos Rb^+/Rb, Cr^{3+}/Cr^{2+} y Br_2/Br^- por orden de potencial estándar de reducción. Razona la respuesta

Para que una reacción redox sea espontánea, el potencial de la pila tiene que ser positivo, ya que el incremento de energía libre de Gibbs tiene que ser negativo y éste es igual a $\Delta G = - n\cdot F\cdot E$, por lo que el signo sólo depende del potencial de reducción estándar, al ser el número de moles y la constante de Faraday positivos.
Si observamos la primera reacción vemos que el elemento que se reduce es el ión Cr^{3+}, por lo que, para que la reacción sea espontánea, el par Cr^{3+}/Cr^{2+} tiene que tener un potencial de reducción estándar mayor que el par Rb^+/Rb que es el que se oxida.
En la segunda reacción vemos que el elemento que se reduce es el Br_2, por lo que tiene que tener mayor potencial de reducción estándar que el par Cr^{3+}/Cr^{2+}.
Por tanto, de menor a mayor potencial de reducción estándar:

$$\mathbf{E^o(Rb^+/Rb) < E^o(Cr^{3+}/Cr^{2+}) < E^o(Br_2/Br^-)}$$

www.clasesalacarta.com

5.- ¿Por qué las disoluciones de cloruro de amonio tienen un pH más bajo que las disoluciones de cloruro de sodio de la misma concentración? Razona la respuesta.

El cloruro de amonio es una sal binaria que se disocia según la reacción:

$$NH_4Cl \leftrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

El ión cloruro es la base débil conjugada del ácido clorhídrico (fuerte), por lo que no sufre hidrólisis. En cambio, el amonio es el ácido conjugado del amoniaco, una base débil, por lo que tiene la suficiente fortaleza como para reaccionar con el agua, según:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

Por lo que en el medio de reacción habrá un pH ligeramente ácido.

El cloruro de sodio es otra sal binaria que se disocia según la reacción:

$$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Como hemos dicho anteriormente, el ión cloruro es una base conjugada débil, por lo que no sufre hidrólisis. Por su parte, el catión sodio es un ácido débil conjugado del hidróxido de sodio (base fuerte), por lo que tampoco reacciona con el agua. Resultando en un pH neutro.

www.clasesalacarta.com