SELECTIVIDAD QUÍMICA NAVARRA. 2021. JULIO. OPCIÓN A.

A1.- i) Determine la configuración electrónica fundamental de los elementos aluminio, cloro y potasio (0,75 puntos).
ii) Defina afinidad electrónica e indique, razonadamente, cuál de estos elementos presentará mayor afinidad electrónica (0,5 puntos).
iii) Ordene los elementos aluminio, cloro y potasio de mayor a menor radio atómico justificando su respuesta (0,75 puntos).
Datos: Aluminio, Z = 13; Cloro, Z = 17; Potasio, Z = 19.

i) [Al] = $1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^1$ [Cl] = $1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^5$ [K] = $1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6, 4s^1$

ii) Es la energía que se desprende cuando un átomo gaseoso en su estado fundamental capta un electrón. El cloro tiene una afinidad electrónica especialmente elevada ya que al captar un electrón adquiere configuración de gas noble, que es especialmente estable. Es por lo tanto el de mayor afinidad electrónica.

También podemos pensar que como es el átomo más pequeño de los tres, el núcleo positivo atrae con mayor fuerza al electrón captado.

iii) Evidentemente el K es el de mayor radio ya que posee un electrón en la cuarta capa mientras que en el Cl y Al la capa electrónica más externa es la tercera. Como el Cl tiene más protones en el núcleo, estos atraen con más fuerza a los electrones externos, por lo que su radio es menor.

$$Cl < Al < K$$

www.yoquieroaprobar.es

A2.- El fosfato de hierro (III) presenta un producto de solubilidad en agua de $1{,}3 \cdot 10^{-22}$.
i) Indique la ecuación química que describe el proceso de disolución de esa sal en agua, formule la expresión del producto de solubilidad y halle la solubilidad molar (1,5 puntos).
ii) ¿Cuál sería el efecto en la solubilidad del fosfato de hierro (III) al añadir cloruro de hierro (III) a la misma disolución? (0,5 puntos).

i) $FePO_4\,(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}\,(ac) + PO_4^{3-}\,(ac)$

Concentraciones en el equilibrio: s s

$$K_s = [Fe^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s = s^2 \qquad s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}3 \cdot 10^{-22}} = 1{,}14 \cdot 10^{-11}\ mol/L$$

ii) Al agregar cloruro de hierro, que es soluble en agua, aumenta la concentración de iones Fe^{3+} en la disolución, por lo que, como la constante de solubilidad no cambia ya que no se modifica la temperatura, debe disminuir la concentración de iones fosfato, y por lo tanto la solubilidad molar. Es el conocido efecto del ion común.

www.yoquieroaprobar.es

A3.- Tenemos dos disoluciones acuosas de la misma concentración, una es de ácido nitroso y la otra de ácido acético.
i) Escriba los equilibrios de ambos ácidos y justifique cuál de los dos es más fuerte (0,75 puntos).
ii) Halle el valor de la constante de basicidad K_b de las bases conjugadas de ambos ácidos (0,5 puntos).
iii) Indique cualitativamente si una disolución de nitrito de amonio tendrá pH ácido, básico o neutro (0,75 puntos).
Datos: K_a ácido nitroso = $4{,}5\cdot10^{-4}$; K_a ácido acético = $1{,}8\cdot10^{-5}$; K_b amoniaco = $1{,}8\cdot10^{-5}$; $K_w = 1{,}0\cdot10^{-14}$.

i) $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$ $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

El ácido más fuerte es el ácido nitroso, ya que al tener la constante de acidez mayor, podemos deducir que su equilibrio está más desplazado hacia la derecha, y por ello que la concentración de iones hidronio es mayor.

ii)

$$K_w = K_a \cdot K_b \qquad K_b(nitrito) = \frac{10^{-14}}{4{,}5\cdot10^{-4}} = 2{,}22\cdot10^{-11} \qquad K_b(acetato) = \frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}56\cdot10^{-10}$$

iii) $NH_4NO_2 \longrightarrow NH_4^+ + NO_2^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$

$$K_a(amonio) = \frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}56\cdot10^{-10} > K_b(nitrito) = 2{,}22\cdot10^{-11}$$

Como la constante de acidez del ion amonio es mayor que la constante de basicidad del ion nitrito, deducimos que el primer equilibrio está más desplazado hacia la derecha que el segundo, por lo que la concentración de iones hidronio es mayor que la de iones hidroxilo. Por ello el pH de la disolución de nitrito de amonio es ácido. Tendrá un valor entre 0 y 7.

www.yoquieroaprobar.es

A4.- Se realiza en un laboratorio la valoración de 25 mL de una disolución de permanganato de potasio con una disolución de yoduro de potasio 0,25 M en presencia de ácido sulfúrico, obteniéndose sulfato de manganeso (II), yodo (I_2), sulfato de potasio y agua.
i) Ajuste mediante el método del ion-electrón la reacción que tiene lugar (1 punto).
ii) Si el punto de equivalencia se encuentra tras añadir 10,0 mL de la disolución de yoduro de potasio, calcule la concentración de la disolución de permanganato de potasio (1 punto).

---

i) Oxidación: $(2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-) \times 5$

Reducción: $(MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O) \times 2$

Reacción iónica global: $10\ I^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow 5\ I_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

Reacción molecular: $10\ KI + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 5\ I_2 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O + 6\ K_2SO_4$

ii)

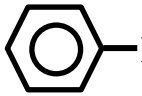
$$n(KI) = M \cdot V = 0{,}25 \cdot 0{,}01 = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \qquad n(KMnO_4) = \frac{n(KI)}{10} \cdot 2 = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{5} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0{,}025} = 0{,}02\ mol/L$$

www.yoquieroaprobar.es

A5.- Complete las reacciones siguientes y formule los reactivos y productos de las tres reacciones (1,5 puntos). Identifique y explique si dichas reacciones son de sustitución, eliminación o adición (0,5 puntos).
1) But-1-eno + bromuro de hidrógeno →
2) 1-yodobutano + hidróxido de potasio →
3) Benceno + ácido nítrico, en presencia de H_2SO_4 (c) →

1) $CH_2 = CH – CH_2 – CH_3$ + HBr ⟶ $CH_3 – CHBr – CH_2 – CH_3$ + $CH_2Br – CH_2 – CH_2 – CH_3$
But-1-eno 2-bromopropano 1-bromopropano
Es una reacción de adición en la que se adiciona una molécula de HBr al doble enlace. El producto mayoritario es el primer isómero, siguiendo la regla de Markovnikov.
2) $CH_2I – CH_2 – CH_2 – CH_3$ + KOH ⟶ $CH_2OH – CH_2 – CH_2 – CH_3$ + KI
1-yodobutano Butan-1-ol
Esta reacción de sustitución nucleófila, en la que el halógeno es sustituido por el grupo hidroxilo, tiene competencia con una reacción de eliminación, en la que se formaría el alqueno correspondiente.
$CH_2I – CH_2 – CH_2 – CH_3$ + KOH ⟶ $CH_2 = CH – CH_2 – CH_3$ + HI
1-yodobutano But-1-eno
3)

+ HNO_3 (H_2SO_4 concentrado) ⟶

NO_2 + H_2O

Benceno Nitrobenceno
La reacción es de sustitución electrófila. Se sustituye un átomo de H por un grupo nitro.

www.yoquieroaprobar.es

SELECTIVIDAD QUÍMICA NAVARRA. 2021. JULIO. OPCIÓN B.

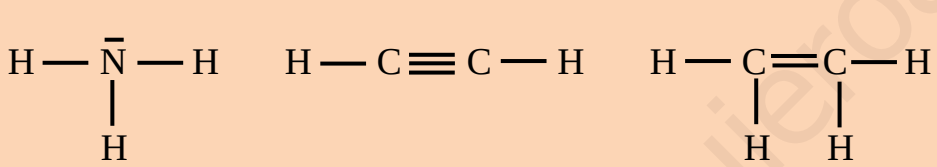
B1.- i) Describa la hibridación del átomo central de las moléculas citadas a continuación y represente su geometría: NH_3, C_2H_2 y C_2H_4 (1,5 puntos).

ii) Justifique si alguna de estas moléculas presenta momento dipolar y señale si alguna de ellas hay enlace de tipo π (0,5 puntos).

Datos: Números atómicos. Hidrógeno, Z = 1; Carbono, Z = 6; Nitrógeno, Z = 7.

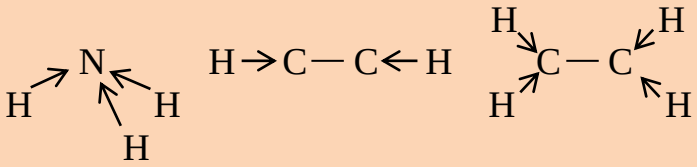
i, ii)

Estructuras de Lewis.



Geometrías:

Piramidal Lineal



Amoniaco: Se hibridan el orbital 2s y los tres orbitales 2p formando 4 orbitales híbridos sp^3. Se separan entre ellos lo máximo posible para minimizar repulsiones formando ángulos de 109,5º. La molécula es polar ya que los momentos dipolares de los enlaces N-H no se anulan entre sí. Solo hay enlaces σ. Se interpenetran frontalmente los orbitales sp^3 del N con los orbitales 1s de los H.

Etino: Se hibridan el orbital 2s y un orbital 2p de cada C formando 2 orbitales híbridos sp. Se separan lo máximo posible formando ángulos de 180º. Además los orbitales 2p sin hibridar de dada C se enlazan entre sí formando 2 enlaces π. La molécula es apolar ya que los momentos dipolares de los enlaces C-H se anulan entre sí.

www.yoquieroaprobar.es

Eteno: Se hibridan el orbital 2s y dos orbitales 2p de cada C formando 3 orbitales híbridos sp^2. Se separan lo máximo posible formando ángulos de 120º. Además los orbitales 2p sin hibridar de dada C se enlazan entre sí formando 1 enlace π. La molécula es apolar ya que los momentos dipolares de los enlaces C-H se anulan entre sí.

www.yoquieroaprobar.es

B2.- En un matraz de 2 litros de volumen se introducen 0,42 moles de nitrógeno y 0,84 moles de hidrógeno. Cuando se calienta a 527 ºC se alcanza el equilibrio N_2 (g) + 3 H_2 (g) ⇌ 2 NH_3 (g) ΔH^o = - 92,0 kJ y se encuentra que se ha formado 0,06 moles de amoniaco.
i) Calcule K_c y K_p a la citada temperatura (1 punto).
ii) Indique justificadamente cómo afecta a la velocidad de la reacción y al equilibrio el hecho de que esta reacción se realice aumentado la temperatura (1 punto).
Datos: R = 0,082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

i)	N_2 (g)	+ 3 H_2 (g)	⇌	2 NH_3 (g)	
Moles en el inicio:	0,42	0,84		0	
Moles en el equilibrio:	0,42-x	0,84-3x		2x = 0,06	x = 0,03

$$n(N_2) = 0{,}42 - 0{,}03 = 0{,}39 \qquad n(H_2) = 0{,}84 - 3 \cdot 0{,}03 = 0{,}75$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{(0{,}06/2)^2}{(0{,}39/2) \cdot (0{,}75/2)^3} = 0{,}088 \qquad K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0{,}088 \cdot (0{,}082 \cdot 800)^{-2} = 2 \cdot 10^{-5}$$

ii) Al aumentar la temperatura los choques entre las moléculas son más frecuentes y más eficaces por lo que aumenta la velocidad de la reacción.
Según la ley de Le Chatelier el equilibrio se desplaza en el sentido que contrarreste la modificación efectuada. Por ello se desplaza hacia donde absorbe calor, es decir hacia donde sea endotérmica. En nuestro caso hacia la izquierda, ya que el valor negativo del incremento de entalpía nos dice que la reacción directa es exotérmica.

www.yoquieroaprobar.es

B3.- i) Una disolución acuosa de ácido acético tiene un pH = 2,7. Halle la concentración inicial de la disolución (1 punto).
ii) Calcule el volumen de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,25 M que se necesitará para llegar al punto de equivalencia en la valoración de 25 mL de la citada disolución de ácido acético (0,5 puntos).
iii) Escriba la ecuación de neutralización del punto anterior y razone cualitativamente si el pH de la disolución en el punto de equivalencia será básico, neutro o ácido (0,5 puntos).
Datos: K_a ácido acético = $1{,}8\cdot10^{-5}$; $K_w = 1.0\cdot10^{-14}$.

i) $HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$

Concentraciones en el equilibrio: $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$pH = 2{,}7 = -\log[H_3O^+] \qquad [H_3O^+] = 0{,}002\ M$$

$$K_a = 1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[Ac^-]\cdot[H_3O^+]}{[HAc]} = \frac{0{,}002\cdot0{,}002}{c-0{,}002} \qquad c = \frac{0{,}002^2}{1{,}8\cdot10^{-5}} + 0{,}002 = 0{,}224\ M$$

ii) $HAc + NaOH \longrightarrow NaAc + H_2O$

$$n(NaOH) = n(HAc) \qquad M\cdot V = M\cdot V \qquad 0{,}25\cdot V = 0{,}224\cdot0{,}025 \qquad V = \frac{0{,}224\cdot0{,}025}{0{,}25} = 0{,}0224\ L = 22{,}4\ mL$$

iii) El acetato de sodio es soluble en agua y se producen los iones acetato y sodio. El Na^+ no reacciona con el agua ya que es el ácido conjugado de una base fuerte (el NaOH), pero sí lo hace el ion acetato, ya que es la base conjugada de un ácido débil, el ácido acético. La formación de iones hidroxilo explica el pH básico de la disolución en el punto de equivalencia.

$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$ $\quad Na^+ + H_2O \longrightarrow$ No reacciona. $\quad Ac^- + H_2O \longrightarrow HAc + OH^-$

B4.- i) Justifique si se va a producir una reacción espontánea entre la disolución y el recipiente cuando se introduce una disolución de nitrato de hierro (II) en un recipiente de aluminio (1 punto).
ii) Uno de los métodos para prevenir la corrosión del hierro consiste en unirle barras de otro metal, como por ejemplo el magnesio. Explique el fundamente de este proceso (1 punto).
Datos: E^o (Al^{3+}/Al) = - 1,67 V; E^o (Fe^{2+}/Fe) = - 0,44 V; E^o (Mg^{2+}/Mg) = - 2,36 V

i) Calculamos el potencial de la posible reacción redox. Si el valor es positivo la reacción es espontánea.

Oxidación: $(Al \longrightarrow Al^{3+} + 3\,e^-) \times 2$ $E^o = 1{,}67$ V
Reducción: $(Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe) \times 3$ $E^o = -0{,}44$ V

$2\,Al + 3\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,Fe$ $E^o = 1{,}23$ V

El valor positivo del potencial indica que la reacción es espontánea.

ii) Se produce la reacción siguiente, que es espontánea, y que hace que se oxide el magnesio reduciendo al ion Fe^{2+}.

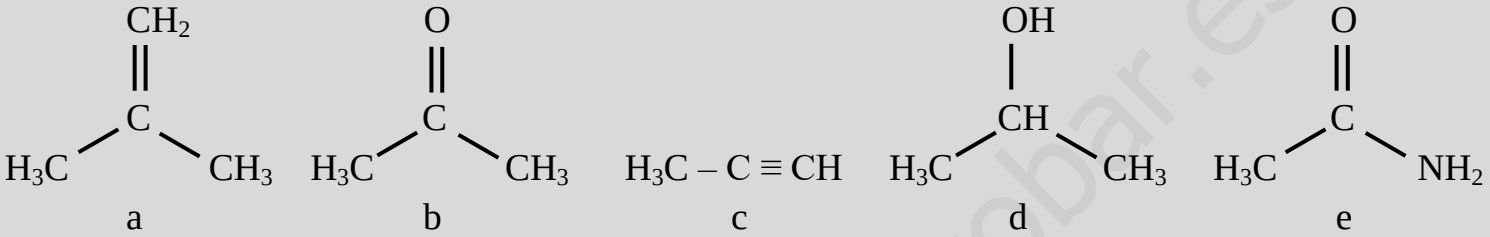
Oxidación: $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2\,e^-$ $E^o = 2{,}36$ V
Reducción: $Fe^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Fe$ $E^o = -0{,}44$ V

$Al + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$ $E^o = 1{,}92$ V

El valor positivo indica que se impide la corrosión del hierro.

www.yoquieroaprobar.es

B5.- i) Explique el concepto de grupo funcional e identifique los grupos funcionales presentes en las siguientes moléculas (1 punto).



ii) Nombre cada uno de los compuestos anteriores (1 punto).

i) Es un átomo o grupo de átomos que unidos a la cadena de carbonos confiere unas determinadas propiedades a los compuestos en los que se encuentran. También pueden considerarse el doble enlace C = C y el triple enlace C ≡ C, ya que también proporcionan unas propiedades características a los alquenos y alquinos.

Los grupos funcionales en los compuestos propuestos son: doble enlace C = C; carbonilo, CO; triple enlace C ≡ C; hidroxilo, OH; amida (carbonilo y amino), $CONH_2$.

ii) a) Metilpropeno, b) Propanona, c) Propino, d) Propan-2-ol, e) Etanamida

www.yoquieroaprobar.es