

## Examen 123-Andalucía de Selectividad Química 2011

### OPCIÓN A

1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Dióxido de azufre b) Nitrato de amonio c) Pentan-2-ona d)  $\text{HClO}_2$  e)  $\text{Ni}_2\text{Se}_3$  f)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**a)**  $\text{SO}_2$ , **b)**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , **c)**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ , **d)** ácido cloroso o dioxo clorato (III) de hidrógeno, **e)** selenuro de níquel (III) o selenuro niquelico, **f)** diclorometano o cloruro de metileno.

2.- Dadas las especies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ : **a)** Indique el tipo de enlace que presenta cada una. **b)** ¿Qué tipo de interacción hay que vencer para fundirlas cuando están en estado sólido? **c)** Razone qué especies conducirán la corriente eléctrica en estado sólido, cuáles lo harán en estado fundido y cuáles no conducirán la corriente en ningún caso.

**a)**  $\text{Cl}_2$ : enlace covalente puro (los dos átomos son igual de electronegativos). **KCl**: enlace iónico (gran diferencia de electronegatividad). **Fe**: enlace metálico (átomos poco electronegativos).  **$\text{H}_2\text{O}$** : enlace covalente polar (diferencia de electronegatividad moderada).

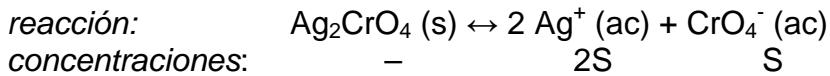
**b)**  $\text{Cl}_2$ : fuerzas de Van der Waals (débiles fuerzas intermoleculares, pequeño calor de fusión). **KCl**: enlace iónico (grandes interacciones electrostáticas, altísimo calor de fusión, ya que debe superarse la energía reticular). **Fe**: enlace metálico (alto calor de fusión).  **$\text{H}_2\text{O}$** : algunos de los puentes de H e interacciones dipolo-dipolo (calor de fusión mayor que el resto de hidruros no-metálicos).

**c)** En estado **sólido** conducen la corriente sólo los metales, dado que los electrones en el enlace metálico pueden moverse libremente por toda la red cristalina del metal a favor del campo eléctrico, y actuando como los portadores de carga en estado sólido. Por tanto, el **Fe** sólo.

Los compuestos iónicos como el **KCl** pueden conducir la corriente eléctrica tanto en estado **fundido** como en **disolución**, ya que en ambos estados fluidos los iones actúan como portadores de carga.

El  **$\text{Cl}_2$**  no puede conducir la corriente **en ningún estado físico**, y el  **$\text{H}_2\text{O}$**  tampoco, a no ser que contenga **electrolitos disueltos** en estado líquido.

3.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  con una pequeña cantidad de precipitado en el fondo. Razone cómo afecta a la cantidad de precipitado la adición de: **a)** Agua. **b)** Una disolución acuosa de cromato de sodio. **c)** Una disolución acuosa de nitrato de plata.



**a)** Adición de agua: al disminuir las concentraciones de los iones, el equilibrio se desplazará hacia la derecha, por lo que debe **disminuir la cantidad de precipitado**, aunque sea ligeramente.

**b)** Adición de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ : la presencia de una cantidad mayor cantidad de ion  $\text{CrO}_4^-$  desplazará el equilibrio hacia la izquierda, por lo que **aumentará la cantidad de precipitado**.

c) Adición de  $\text{AgNO}_3$ : el aumento de la concentración de ión  $\text{Ag}^+$  también desplaza el equilibrio hacia la izquierda, y a igualdad de concentración el efecto sobre el equilibrio es mayor que el de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , ya que la  $[\text{Ag}^+]$  aparece elevada al cuadrado. Así que también **aumenta la cantidad de precipitado**.

4.- Dada la reacción  $2 \text{H (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)}$ , conteste de forma razonada: a) ¿Cuánto vale  $\Delta H$  de la reacción si la energía de enlace H-H es 436 kJ/mol? b) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción? c) ¿Cómo afecta la temperatura a la espontaneidad de la reacción?

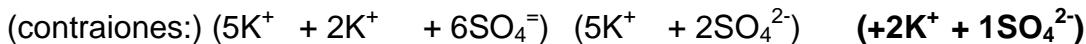
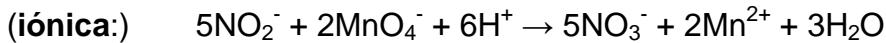
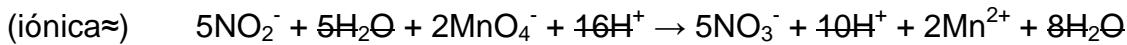
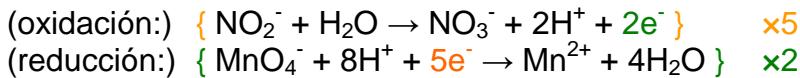
a) Como el enlace químico es una interacción estabilizante,  $\Delta H = \sum \text{Energía Enlaces rotos} - \sum \text{Energía Enlaces formados}$ ; la reacción de formación del enlace H-H es exotérmica, ya que la molécula es más estable que los átomos por separado:  $\Delta H = -436 \text{ kJ/mol}$ .

b) La variación de entropía debe ser negativa, porque al disminuir el número de partículas y de moles de gas, el desorden disminuye:  $\Delta S < 0$ .

c) Dado que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , a bajas temperaturas la reacción de asociación de los átomos de H en moléculas  $\text{H}_2$  es favorable, ya que  $\Delta H < 0$  y  $T\Delta S > 0$ , pero  $|T\Delta S| < |\Delta H|$ , por lo que  $\Delta G < 0$ . Pero a temperaturas elevadas ( $T > \Delta H/\Delta S$ ) el término  $-T\Delta S$  (positivo) se hace mayor en valor absoluto que  $\Delta H$ , y  $\Delta G$  cambia de signo haciéndose  $\Delta G > 0$ , no-espontánea; por tanto, a altas temperaturas es más estable el estado disociado.

5.- En la valoración de una muestra de nitrito de potasio ( $\text{KNO}_2$ ) impuro, disuelto en 100 mL de agua acidulada con ácido sulfúrico, se han empleado 5'0 mL de  $\text{KMnO}_4$  0'1 M. Sabiendo que se obtiene  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$ : a) Ajuste las ecuaciones iónicas y molecular por el método del ion-electrón. b) Calcule la riqueza en nitrito de la muestra inicial, si su masa era 0'125 g. Masas atómicas: K = 39; O = 16; N = 14.

a) Lo primero es identificar los elementos que cambian de estado de oxidación:  $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$ . El N pasa de +3 a +5 (se oxida, así que el ion nitrito  $\text{NO}_2^-$  es el reductor) y el Mn de +7 a +2 (se reduce, así que el ion permanganato  $\text{MnO}_4^-$  es el oxidante). Así que, escribiendo las semirreacciones ajustadas y multiplicando por los coeficientes necesarios para que los electrones ganados por el oxidante sean iguales a los perdidos por el reductor:



Atención: la reacción química global en forma iónica que resulta al sumar las semirreacciones ajustadas multiplicadas, ya está ajustada; por tanto, los iones que introduzcamos en el primer miembro hay que introducirlos también en el

segundo. Añadiendo los iones positivos ( $K^+$ ) y negativos ( $SO_4^{2-}$ ) necesarios para escribir los compuestos neutros (no disociados), en el segundo miembro “sobran” dos  $K^+$  y un  $SO_4^{2-}$ , que tienen que escribirse en el segundo miembro combinados entre sí (como  $K_2SO_4$ ):

(molecular:)



**b)** 0,125g de  $\text{KNO}_2$  impuro disuelto en 100ml consumen 5ml de  $\text{KMnO}_4$  0,1M. Para calcular la pureza del nitrito, hay que tener en cuenta que las cantidades que reaccionan de oxidante y reductor son el mismo número de equivalentes (y un equivalente es la cantidad de oxidante o de reductor que intercambia 1 mol de electrones). Por tanto, 100ml de reductor contiene el mismo número de equivalentes que 5ml de oxidante:  $N^{\circ}\text{Eq}_{\text{ox}} = N^{\circ}\text{Eq}_{\text{red}}$ ;  $V_{\text{ox}} \cdot N_{\text{ox}} = V_{\text{red}} \cdot N_{\text{red}}$ ; luego:  $V_{\text{ox}} \cdot M_{\text{ox}} \cdot \text{val}_{\text{ox}} = V_{\text{red}} \cdot M_{\text{red}} \cdot \text{val}_{\text{red}}$ , donde  $\text{val}$  significa la *valencia*, o sea el número de electrones que intercambian el oxidante o el reductor ( $2e^-$  para el nitrito y  $5e^-$  para el permanganato):

$$0,005 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 5 \text{ eq/mol} = 0,1 \text{ L} \cdot M_{\text{red}} \cdot 2 \text{ eq/mol}; M_{\text{red}} = 0,0025/0,2 = 0,0125 \text{ M}$$

6.- a) ¿Cuál es el valor de la constante  $K_a$  del ácido cloroacético,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , a 25 °C, si en disolución 0'01 M se encuentra ionizado al 31 %? b) ¿Cuál es el pH de esta disolución?

**a)** Si a la concentración 0,01M se disocia al 31%, en estas condiciones  $\alpha = 0,31$ , y la cantidad de moles/L disociados será  $0,01 \times 0,31 = 0,0031$ :

concentraciones (M):	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
iniciales	0,01		-		-		-
consumidas/formadas	-0,0031		-		+0,0031		+0,0031
en el equilibrio	0,0069		-		0,0031		0,0031

Luego:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{ClCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]} = \frac{0,0031^2}{0,0069} = 0,00139 = 1,39 \times 10^{-3}$$

**b)**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0031$ ;  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0031 = 2,51$

## OPCIÓN B

1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: a) Carbonato de aluminio b) Yoduro de plomo (II) c) Ácido propinoico d)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e)  $\text{HBrO}_3$  f)  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$

**a)**  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ; **b)**  $\text{PbI}_2$ ; **c)**  $\text{HC}\equiv\text{C-COOH}$ ; **d)** hidróxido de calcio; **e)** ácido bromílico, o trioxo bromato (V) de hidrógeno; **f)** ácido 3-hidroxibutanoico.

2.- Si a un recipiente que contiene  $3 \cdot 10^{23}$  moléculas de metano se añaden 16 g de este compuesto: a) ¿Cuántos moles de metano contiene el recipiente ahora? b) ¿Y cuántas moléculas? c) ¿Cuál será el número de átomos totales? Masas atómicas: C = 12; H = 1.

a) El *Número de Avogadro* nos relaciona el número de moles y el de partículas (átomos o moléculas) en la muestra:

$$3 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} = 0,498 \text{ moles} \sim 0,5 \text{ moles}$$

$$16 \text{ g CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g CH}_4} = 1 \text{ mol} \quad \text{TOTAL: 1,5 moles}$$

b)

$$3 \cdot 10^{23} + 6 \cdot 10^{23} = 9 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

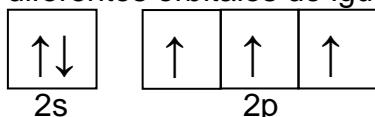
c)

$$9 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \frac{5 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 4,5 \cdot 10^{24} \text{ átomos totales}$$

3.- Un átomo X en estado excitado presenta la siguiente configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ . a) ¿De qué elemento se trata? b) Indique los números cuánticos de cada uno de los electrones desapareados de X en su estado fundamental.

a)  $X^*$ :  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$  En un átomo neutro el número de electrones de la corteza es igual al número de protones en el núcleo; por lo tanto  $Z = 2 + 2 + 2 + 1 = 7$ ; entonces se trata del N.

b) La configuración del N en su estado fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^3$ , estando desapareados los tres electrones del sistema  $2p$ , dado que, de acuerdo con el *Principio de máxima multiplicidad* de Hund, cuando se ocupa un sistema degenerado de orbitales atómicos, se prefiere ocupar orbitales diferentes de igual energía mientras sea posible, antes frente a ocupar dos electrones el mismo orbital. Ello es debido a que la repulsión interelectrónica hace que sea menos estable ocupar dos electrones la misma región espacial, que ocupar diferentes orbitales de igual energía:



Los números cuánticos correspondientes a estos tres electrones son:

$$n = 2, l = 1, m = -1, s = +\frac{1}{2} \text{ ó } -\frac{1}{2}$$

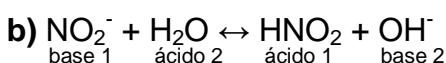
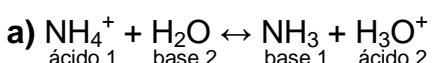
$$n = 2, l = 1, m = 0, s = +\frac{1}{2} \text{ ó } -\frac{1}{2}$$

$$n = 2, l = 1, m = 1, s = +\frac{1}{2} \text{ ó } -\frac{1}{2}$$

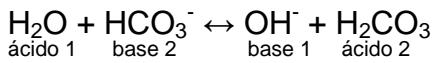
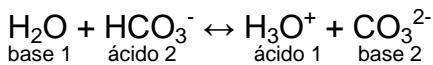
(No hay restricción para el número cuántico s de los electrones desapareados)

4.- Complete los siguientes equilibrios ácido-base e indique las sustancias que actúan como ácido y como base y sus pares conjugados según la teoría de Brönsted-Lowry: a)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \dots$  b)  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \dots$

c)  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \dots$



c) El ion bicarbonato (o hidrogenocarbonato) es una especie anfótera, es decir, puede comportarse tanto como un ácido como una base, dependiendo de las condiciones del medio en que se encuentre; de modo que las dos reacciones siguientes son posibles:



5.- En un recipiente de 1 litro de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0'1 mol de  $\text{SbCl}_3$ , 0'1 mol de  $\text{Cl}_2$  y 1 mol de  $\text{SbCl}_5$ . A  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se establece el equilibrio:  $\text{SbCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Sabiendo que a esa temperatura  $K_c$  vale  $2,2 \cdot 10^{-2}$ : a) Determine si el sistema está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en el que va a evolucionar. b) La composición del sistema en equilibrio.

a) Para saber si un sistema está en equilibrio hay que calcular el cociente de concentraciones o *cociente de reacción*  $Q_c$  y compararlo con la constante de equilibrio  $K_c$ . Si son iguales, el sistema se encuentra en equilibrio.

$$Q_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{0,1^2}{1} = \mathbf{0,01} < K_c = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

No está en equilibrio. Como  $Q_c < K_c$ , el grado de conversión en productos es menor del que correspondería al estado de equilibrio. Por tanto, el sentido espontáneo en que evolucionará el sistema será hacia la formación de productos, es decir hacia la derecha.

b) El equilibrio se alcanzará tras la conversión de una cantidad  $x$  (desconocida) de  $\text{SbCl}_5$  en los productos:

concentraciones (M):	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	$\leftrightarrow$	$\text{SbCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
iniciales	1		0,1		0,1
consumidas/formadas	$-x$		$+x$		$+x$
en el equilibrio	$1 - x$		$0,1 + x$		$0,1 + x$

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{(0,1 + x)^2}{1 - x} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

$$(0,1 + x)^2 = 0,022 - 0,022x; \quad x^2 + 0,222x - 0,012 = 0; \quad x = 0,09$$

En el equilibrio se tendrán las siguientes concentraciones:

$$[\text{SbCl}_5] = 1 - x = \mathbf{0,91\text{M}}$$

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1 + x = \mathbf{0,19\text{M}}$$

6.- Para la reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , a) Calcule la variación de entalpía y de la entropía de la reacción en condiciones estándar a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . b) Indique razonadamente si el proceso es espontáneo a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Datos:  $\Delta H_f^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74,8\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,5\text{ kJ/mol}$ ,  $S^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = 186,3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205,1\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = 213,7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 69,9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

$$\mathbf{a) \quad \Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H_f^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] =} \\ = -393,5 + 2 \cdot (-285,5) - (-74,8) = \mathbf{-889,7 \text{ kJ}}$$

$$\mathbf{\Delta S^\circ = S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \cdot S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - S^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] =} \\ = 263,7 + 2 \cdot 69,9 - 186,3 - 2 \cdot 205,1 = \mathbf{-243 \text{ J/K}}$$

Un par de aclaraciones.

1. Nótese que la variación de entropía se calcula a partir de las entropías absolutas, mientras que la variación de entalpía se calcula a partir de las variaciones de entalpía de formación. Esta diferencia se debe a que para la entalpía **no tenemos una escala absoluta**, sino que *arbitrariamente* consideramos cero las entalpías de formación de los elementos puros (tal es el estado arbitrario de entalpía cero), mientras que para la entropía el *Tercer Principio de la Termodinámica* establece que la entropía de los elementos puros en estado cristalino y en el Cero Absoluto de temperatura es nula, lo que permite definir un valor de **entropía absoluta** para cada estado.

y 2. Atención a las unidades de la entropía: no se dan en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sino en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Al hacer operaciones con otras magnitudes energéticas hay que tener en cuenta que es necesario cambiar las unidades. Así, la variación de entropía para el resto del problema hay que darla en kJ:

$$\Delta S^\circ = -243 \text{ J/K} = -0,243 \text{ kJ/K}$$

**b)** Para saber si el proceso es espontáneo a  $100^\circ\text{C}$ , hay que calcular la variación de la energía libre del sistema  $\Delta G$ , a esta temperatura. Si asumimos que la  $\Delta H$  y la  $\Delta S$  varían poco entre los  $25^\circ\text{C}$  y los  $100^\circ\text{C}$ , podemos usar la ecuación:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G = -889,7 \text{ kJ} - 373 \text{ K} \cdot (-0,243 \text{ kJ/K}) = -799 \text{ kJ}$$

Como  $\Delta G < 0$ , la reacción será **espontánea** en estas condiciones.