

## Examen de Selectividad - Química - JUNIO 2012 - Andalucía

### OPCIÓN A

1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: **a)** Bromato de aluminio **b)** Tetrahidruro de silicio **c)** Penta-1,3-dieno **d)**  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  **e)**  $\text{CaO}$  **f)**  $\text{CH}_3\text{CHO}$

**a)**  $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$ , **b)**  $\text{SiH}_4$ , **c)**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , **d)** dihidrógeno fosfato de potasio, o fosfato diácido de potasio, **e)** óxido de calcio, **f)** etanal o acetaldehido.

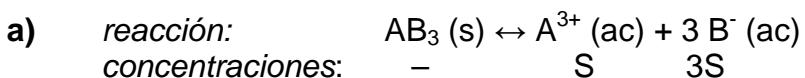
2.- Dados los siguientes compuestos  $\text{NaF}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ : **a)** Indique el tipo de enlace. **b)** Ordene de mayor a menor según su punto de ebullición. Razona la respuesta. **c)** Justifique la solubilidad o no en agua.

**a)**  $\text{NaF}$ : enlace iónico (los dos elementos combinados presentan electronegatividades muy diferentes).  $\text{CH}_4$ : enlace covalente puro (diferencia de electronegatividad prácticamente nula).  $\text{CH}_3\text{OH}$ : enlace covalente polar (átomos de diferente electronegatividad).

**b)** Punto de ebullición:  $\text{NaF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_4$ . El  $\text{NaF}$  es un compuesto iónico, por lo tanto tiene puntos de fusión y ebullición muy elevados, y a temperatura ambiente es un sólido. El  $\text{CH}_3\text{OH}$  es un compuesto polar de bajo peso molecular, por lo que a temperatura ambiente es un líquido volátil. El  $\text{CH}_4$  es un compuesto absolutamente apolar y de bajo peso molecular, por lo que a temperatura ambiente es un gas.

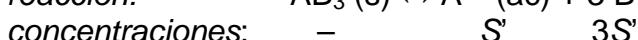
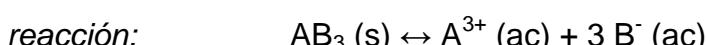
**c)** El  $\text{NaF}$  es un compuesto iónico muy soluble, ya que al disolverse en agua los iones que lo forman pierden la estabilidad que tienen gracias a su posición en la red cristalina, pero la recuperan al rodearse de moléculas de agua que orientan sus dipolos eléctricos conforme a la carga de los iones (solvatación). El  $\text{CH}_4$  es muy apolar, y no es soluble porque la molécula no forma ninguna interacción estabilizante con las moléculas de agua. El  $\text{CH}_3\text{OH}$  es un compuesto polar que puede formar puentes H con el agua, de ahí que sea muy soluble.

3.- En un vaso de agua se pone una cierta cantidad de una sal poco soluble de fórmula general  $\text{AB}_3$ , y no se disuelve completamente. El producto de solubilidad de la sal es  $K_s$ . **a)** Deduzca la expresión que relaciona la concentración molar de  $\text{A}^{3+}$  con el producto de solubilidad de la sal. **b)** Si se añade una cantidad de sal muy soluble  $\text{CB}_2$ , indique, razonadamente, la variación que se produce en la solubilidad de la sal  $\text{AB}_3$ . **c)** Si B es el ion  $\text{OH}^-$ , ¿cómo influye la disminución del pH en la solubilidad del compuesto?



$$K_s = [\text{A}^{3+}] [\text{B}^-]^3 = S \times (3S)^3 = 27S^4 \quad S = \sqrt[4]{K_s / 27}$$

**b)** Adición de otra sal muy soluble  $\text{CB}_2$ :

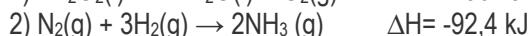
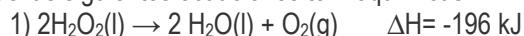


$$K_s = [A^{3+}] [B^-]^3 = S' \times (C + 3S')^3 \sim S' C ; S' = K_s / C$$

Como la sal  $AB_3$  es poco soluble, el producto de solubilidad  $K_s$  es una constante pequeña,  $K_s < 1$ . Luego  $S'$  (la solubilidad molar en agua pura, que es del orden de  $K_s^{1/4}$ ), es órdenes de magnitud mayor que  $S'$  (que es del orden de  $K_s$ ). Por tanto, la presencia de la sal muy soluble  $CB_2$ , al aumentar la concentración del ion  $B^-$  (*ion común* a las dos sales), desplazará el equilibrio de solubilidad de la sal poco soluble  $AB_3$  hacia la forma no-disociada, es decir, la solubilidad **disminuye** en presencia de otra sal que genere alguno de los iones de  $AB_3$ ; este fenómeno se denomina *efecto del ion común*.

**c)** Si  $B^-$  es el ion  $OH^-$ , un aumento del pH (o sea de la  $[OH^-]$ ), disminuye la solubilidad de la sal por *efecto del ion común* con la **base** que suba el pH, y un descenso del pH, que conlleva un aumento de la  $[H_3O^+]$  y una disminución de la  $[OH^-]$ , da lugar a un **aumento de la solubilidad**, ya que el equilibrio de disolución de  $AB_3$  se desplazará hacia la forma disociada para compensar la disminución de la  $[OH^-]$  debida al medio ácido.

4.- Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Justifique: **a)** El signo que probablemente tendrá la variación de entropía en cada caso. **b)** El proceso que será siempre espontáneo. **c)** El proceso que dependerá de la temperatura para ser espontáneo.

**a)** La variación de entropía  $\Delta S$  es positiva para los procesos en que aumenta el desorden molecular (el número de moléculas, el número de moles de gas, la simplicidad de las moléculas), y es negativa para los procesos en que aumenta el orden (asociación molecular, disminución de los grados de libertad, aumento de la complejidad estructural). Por tanto,  $\Delta S > 0$  para la reacción (1), dado que aumenta el número de moléculas y se generan gases, y  $\Delta S < 0$  para la reacción (2), ya que disminuye el número de moléculas y de moles de gas.

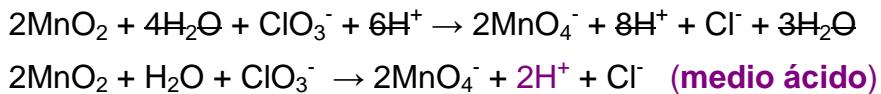
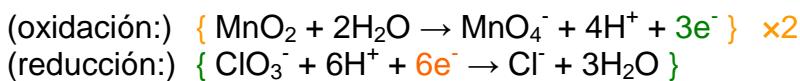
**b)** Los procesos espontáneos son aquellos para los que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ; son espontáneos a *cualquier temperatura* aquéllos procesos termodinámicos para los que  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$  (es decir, que son exotérmicos y además aumenta el desorden); es el caso de la **reacción (1)**.

**c)** Los procesos para los que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  tienen el **mismo signo** son espontáneos sólo para ciertos valores de  $T$  que hagan que  $\Delta G < 0$ . Tal es el caso de la **reacción (2)**, que tiene  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ . En este caso, a bajas temperaturas ( $T < \Delta H / \Delta S$ ) se tiene que  $\Delta G < 0$  (la reacción es espontánea), y a temperaturas altas ( $T > \Delta H / \Delta S$ ) se tiene  $\Delta G > 0$  (no-espontánea).

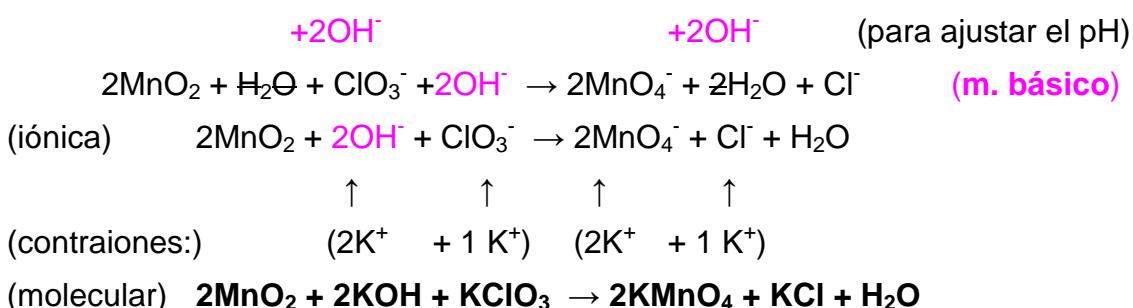
5.- El dióxido de manganeso reacciona en medio de hidróxido de potasio con clorato de potasio para dar permanganato de potasio, cloruro de potasio y agua. **a)** Ajuste la ecuación molecular por el método del ion-electrón. **b)** Calcule la riqueza en dióxido de manganeso de una muestra si 1 g de la misma reacciona exactamente con 0,35 g de clorato de potasio. Masas atómicas: O=16; Cl=35,5; K=39; Mn=55.

**a)** Lo primero que hay que hacer es identificar a los elementos que cambian de estado de oxidación:  $MnO_2 + KOH + KClO_3 \rightarrow KMnO_4 + KCl + H_2O$ . El Mn pasa de +4 a +7 (se oxida, así que el  $MnO_2$  es el reductor) y el Cl de +6 a -1 (se reduce, así que el ion clorato  $ClO_3^-$  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:



Esta reacción ajustada en forma iónica provisional se da en medio ácido, y la tenemos que ajustarla en medio básico (porque se da en presencia de KOH). Para ello añadiremos a los dos miembros de la reacción el número de iones  $\text{OH}^-$  necesarios para neutralizar todos los  $\text{H}^+$  que aparezcan, y simplificaremos; finalmente, hay que añadir los contraíones necesarios para obtener la reacción en forma molecular:



**b)** Teniendo en cuenta que el PM del  $\text{KClO}_3$  es 112,5 g/mol, el PM del  $\text{MnO}_2$  es 87 g/mol y que reaccionan en proporción (1:2), tenemos que:

$$0,35 \text{ g } \text{KClO}_3 \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{112,5 \text{ g}} \frac{2 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol KClO}_3} \frac{87 \text{ g}}{1 \text{ mol MnO}_2} = 0,541 \text{ g MnO}_2$$

Riqueza =  $(0,541 \text{ g reales de MnO}_2 / 1 \text{ g muestra}) \times 100\% = 54,1\%$

6.- En una disolución acuosa de  $\text{HNO}_2$  0,2M, calcule: a) el grado de disociación del ácido, b) el pH de la disolución. Dato:  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ .

**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):	$\text{HNO}_2$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{NO}_2^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
iniciales	0,2	-			-	-	-
consumidas/formadas	$-0,2\alpha$	-			$+0,2\alpha$	$+0,2\alpha$	
en el equilibrio	$0,2(1-\alpha)$	-			$0,2\alpha$	$0,2\alpha$	

Luego:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{0,2\alpha^2}{1 - \alpha} = 4,5 \times 10^{-4}$$

$$0,2\alpha^2 = 4,5 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-4}\alpha; \quad \alpha = 0,046$$

$$\mathbf{b) } [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2\alpha = 0,0093; \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,03$$

**OPCIÓN B**

1.- Formule o nombre los compuestos siguientes: **a)** Ácido selenioso **b)** Óxido de titanio (IV) **c)** Etanamina **d)** SF<sub>6</sub> **e)** KNO<sub>3</sub> **f)** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**a)** H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **b)** TiO<sub>2</sub>; **c)** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; **d)** hexafluoruro de azufre, o fluoruro de azufre (VI); **e)** nitrato potásico, o trioxo nitrato (V) de potasio; **f)** pentano-3-ona.

2.- Se dispone de tres recipientes que contienen en estado gaseoso 1 litro de metano, 2 litros de nitrógeno y 1,5 litros de ozono (O<sub>3</sub>), respectivamente, en las mismas condiciones de presión y temperatura. Justifique: **a)** ¿Cuál contiene mayor número de moléculas? **b)** ¿Cuál contiene mayor número de átomos? **c)** ¿Cuál tiene mayor densidad? Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.

**a)** En las mismas condiciones de presión y temperatura, el volumen es proporcional al número de moles o de moléculas de cualquier gas (independientemente de su identidad química). Por tanto hay más moléculas en el volumen mayor, que son los **2L de N<sub>2</sub>**.

**b)** En 1L de CH<sub>4</sub> hay:

$$n = \frac{pV}{RT} = 1 \frac{p}{RT} \text{ moles} \frac{N_A \text{ molec}}{1 \text{ mol}} \frac{5 \text{ atomos}}{1 \text{ molec}} = \frac{5 N_A p}{RT} \text{ atomos}$$

En 2L de N<sub>2</sub> hay:

$$n = \frac{pV}{RT} = 2 \frac{p}{RT} \text{ moles} \frac{N_A \text{ molec}}{1 \text{ mol}} \frac{2 \text{ atomos}}{1 \text{ molec}} = \frac{4 N_A p}{RT} \text{ atomos}$$

Y en 1,5 L de O<sub>3</sub> hay:

$$n = \frac{pV}{RT} = 1,5 \frac{p}{RT} \text{ moles} \frac{N_A \text{ molec}}{1 \text{ mol}} \frac{3 \text{ atomos}}{1 \text{ molec}} = \frac{4,5 N_A p}{RT} \text{ atomos}$$

Luego la muestra que contiene más átomos es la de **metano**.

**c)** La densidad del CH<sub>4</sub> es:

$$1 \text{ L CH}_4 = \frac{1p}{RT} \text{ moles} \frac{16g}{\text{mol}} = \frac{16p}{RT} \text{ gramos / 1 L} = \frac{16p}{RT} \text{ g / L}$$

La densidad del N<sub>2</sub> es:

$$2 \text{ L N}_2 = \frac{2p}{RT} \text{ moles} \frac{28g}{\text{mol}} = \frac{56p}{RT} \text{ gramos / 2 L} = \frac{28p}{RT} \text{ g / L}$$

La densidad del O<sub>3</sub> es:

$$1,5 \text{ L O}_3 = \frac{1,5p}{RT} \text{ moles} \frac{48g}{\text{mol}} = \frac{72p}{RT} \text{ gramos / 1,5 L} = \frac{48p}{RT} \text{ g / L}$$

La densidad más alta corresponde **al O<sub>3</sub>**.

3.- Indique razonadamente la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** Un electrón situado en un orbital 2p podría representarse por los siguientes números cuánticos: (2, 1, 0, ½). **b)** Un elemento químico que presenta propiedades químicas semejantes al carbono tiene de configuración electrónica de su capa de valencia ns<sup>2</sup>np<sup>2</sup>. **c)** Si un elemento químico que pertenece al grupo 2 pierde dos electrones adquiere una configuración electrónica en su capa de valencia correspondiente al grupo 18.

- a)** VERDADERO. Los orbitales  $2p$  se caracterizan por los números  $n=2$ ,  $l=1$ , y  $m$  puede valer -1, 0 ó +1, y  $s+\frac{1}{2}$  ó  $-\frac{1}{2}$ .
- b)** VERDADERO. Los elementos de un mismo grupo de la Tabla Periódica comparten propiedades físicas y químicas parecidas, debido a que presentan la misma configuración electrónica de valencia. Todos los elementos del grupo del C presentan configuración  $ns^2p^2$  en su estado fundamental.
- c)** VERDADERO. El número de electrones de valencia del átomo de cualquier elemento en su estado neutro se corresponde con su número de Grupo en la Tabla Periódica, por lo tanto los elementos del grupo 2 presentan 2 electrones de valencia; si los pierden, quedan con la capa de valencia vacía, y la anterior capa completamente llena, y esta es la configuración de los gases nobles (Grupo 18).

4.- Indique, razonadamente, si el pH de las disoluciones acuosas de las especies químicas siguientes es mayor, menor o igual a 7: **a)**  $\text{NH}_3$ , **b)**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , **c)**  $\text{CaCl}_2$ .

- a)**  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ . El  $\text{NH}_3$  presenta un comportamiento básico, por lo tanto dará lugar a disoluciones de **pH>7** (básico).
- b)**  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ , el cloruro amónico se disocia en agua dando lugar a sus iones, y el ion cloruro, al ser la base conjugada de un ácido muy fuerte, carece completamente de carácter ácido. En cambio:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , el  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado del  $\text{NH}_3$  (una base débil), por lo que presenta comportamiento ácido, y da lugar a disoluciones con **pH<7** (ácido).
- c)**  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ , el cloruro cálcico es una sal de ácido fuerte ( $\text{HCl}$ ) y base fuerte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), y se disocia en agua dando lugar a sus iones. Como el  $\text{Ca}^{2+}$  es el ácido conjugado de una base fuerte, y el  $\text{Cl}^-$  la base conjugada de un ácido fuerte, ninguno de los dos iones sufre hidrólisis, y no modifican el pH de las disoluciones, por lo tanto la disolución de  $\text{CaCl}_2$  tiene **pH=7** (neutro), como el agua.

5.- En una vasija de 10 L mantenida a 270°C y previamente evacuada se introducen 2,5 moles de pentacloruro de fósforo y se cierra herméticamente. La presión en el interior comienza entonces a elevarse debido a la disociación térmica del pentacloruro:  $\text{PCl}_5(g) \leftrightarrow \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ . Cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 15,6 atm. **a)** Calcule el número de moles de cada especie en el equilibrio. **b)** Obtenga los valores de  $K_p$  y  $K_c$ . Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- a)** Los moles iniciales, transformados y en el equilibrio, y las concentraciones en el equilibrio, teniendo en cuenta que el volumen es  $V=10\text{L}$ :

		$\text{PCl}_5$	$\leftrightarrow$	$\text{PCl}_3$	+	$\text{Cl}_2$
	iniciales	2,5		-	-	
moles	cambio	- $2,5\alpha$		+ $2,5\alpha$	+ $2,5\alpha$	
	en el equilibrio	$2,5(1-\alpha)$		$2,5\alpha$	$2,5\alpha$	
concentr.	en el equilibrio	$0,25(1-\alpha)$		$0,25\alpha$	$0,25\alpha$	

A partir de esta tabla, sabemos que en el equilibrio el número de moles totales es:  $n_T = 2,5(1-\alpha) + 2 \cdot 0,25\alpha = 2,5 - 2,5\alpha + 0,5\alpha = 2,5 + 2,5\alpha$  moles. Por otro lado, nos dicen que en el equilibrio la presión total del sistema es 15,6 atm, y de este dato podemos obtener el número de moles totales como:

$$pV = nRT; \quad 15,6 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L} = n_T \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 543 \text{ K}; \quad n_T = 3,50 \text{ moles}$$

Ahora podemos igualar las dos expresiones obtenidas para  $n_T$ , y tenemos que:  $2,5 + 2,5\alpha = 3,5$ ;  $2,5\alpha = 1,0$ ;  $\alpha = 0,4$  (40% de disociación).

Y ahora volviendo al cuadro de las concentraciones, sustituimos  $\alpha$  por su valor y obtenemos las concentraciones en el equilibrio:

$$n_{\text{PCl}_5} = 2,5 \cdot 0,6 = 1,5 \text{ moles}$$

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = 2,5 \cdot 0,4 = 1,0 \text{ moles}$$

**b)** Las concentraciones en el equilibrio:  $[\text{PCl}_5] = 0,15 \text{ M}$ ;  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1 \text{ M}$ ; luego;

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,1^2}{0,15} = 0,0667$$

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  es:  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ , luego:  $K_p = K_c \cdot (0,082 \cdot 543)^1 = 2,97$

(También pueden calcularse las presiones parciales  $p_i = n_i RT/V = [\text{componente "i"}]RT$ , y calcular  $K_p$  como:  $K_p = p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2} / p_{\text{PCl}_5}$ , y se obtiene el mismo resultado)

6.- Dada la ecuación termoquímica, a 25°C:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NH}_3(\text{g})$ ,  $\Delta H = -92,3 \text{ kJ}$ , calcule: **a)** El calor de reacción a volumen constante. **b)** La energía libre de Gibbs, a la temperatura de 25°C. Datos:  $S^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = 192,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ;  $S^\circ[\text{N}_2(\text{g})] = 191 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ;  $S^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 130,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ;  $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

**a)** La  $\Delta H^\circ$  es el calor absorbido por el sistema cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante, en condiciones estándar. El calor intercambiado a volumen constante es la  $\Delta U^\circ$ , que puede calcularse como sigue:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV); \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V\Delta p \quad (\text{ya que } \Delta V=0, \text{ entonces } \Delta(pV)=V\Delta p);$$

Como  $pV = nRT$  para gases, entonces:  $\Delta p = \Delta n \cdot RT/V$ , luego:

$$\Delta U = \Delta H - V\Delta p = \Delta H - V \cdot \Delta n \cdot RT/V = \Delta H - \Delta n \cdot RT$$

Para esta reacción, la variación en el número de moles de gas es:  $\Delta n = -2$ , luego (**¡Ojo a las unidades!** 25°C=298K, y 1kJ=1000J, las  $\Delta H$  y las  $\Delta G$  vienen dadas en **kJ/mol**, y las  $\Delta S$  vienen en **J/mol·K**):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -92,3 \text{ kJ} - 2 \text{ moles} \cdot 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J})$$

$$\Delta U = -92,3 \text{ kJ} - 4,95 \text{ kJ} = -87,34 \text{ kJ}$$

$$\mathbf{b)} \quad \Delta S^\circ = 2 \cdot S^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] - S^\circ[\text{N}_2(\text{g})] - 3 \cdot S^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 2 \text{ mol} \cdot 192,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - 1 \text{ mol} \cdot 191 \text{ J/mol} \cdot \text{K} - 3 \text{ mol} \cdot 130,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = -198,8 \text{ J/K} = -0,1988 \text{ kJ/K}$$

Hay que prestar atención a las unidades; las entropías vienen dadas en  $\text{J/mol} \cdot \text{K}$  en las tablas, porque al calcular la  $\Delta G$  como:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , hay que multiplicarla por  $T(\text{K})$ , y tiene que dar una magnitud con las mismas dimensiones que  $\Delta G$  (energía/moles). Pero las  $\Delta S$  hay que pasarlas a  $\text{kJ}$  antes de sumar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -92,3 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-0,1988 \text{ kJ/K}) = -92,3 \text{ kJ} + 59,2 \text{ kJ} = -33,1 \text{ kJ}$$