

Examen de Selectividad – Química SEPTIEMBRE 2012 - Andalucía

OPCIÓN A

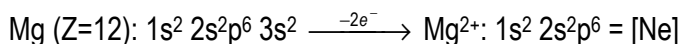
1. Formule o nombre los compuestos siguientes:

- | | |
|--------------------------------|--|
| a) Hidróxido de estaño (IV) | $\text{Sn}(\text{OH})_2$ |
| b) Perclorato de sodio | NaClO_4 |
| c) Propino | $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ |
| d) K_2O_2 | Peróxido de potasio |
| e) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ | Sulfuro de amonio |
| f) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ | Acetato de metilo o etanoato de metilo |

2.- Indique razonadamente: **a)** La posición en el sistema periódico y el estado de oxidación más probable de un elemento cuyos electrones de mayor energía poseen la configuración $3s^2$. **b)** Si un elemento de configuración electrónica de su capa de valencia $4s^2 3d^5$ es un metal o no metal. **c)** Por qué en los halógenos la energía de ionización disminuye a medida que aumenta el número atómico del elemento.

a) El número principal n de la capa de valencia del átomo neutro de un elemento coincide con el número de orden del periodo, y el número de electrones de la capa de valencia indica el Grupo. Por tanto, la posición en el sistema periódico del elemento de configuración externa $3s^2$ es en el Periodo III, en el Grupo 2 (es decir, se trata del Mg).

El estado de oxidación más probable de este elemento será +2, ya que al perder dos electrones el átomo quedaría con la configuración electrónica del gas noble del periodo anterior (el Ne):



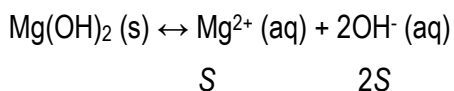
b) Recordemos que el Periodo IV contiene la primera serie de transición; desde que empieza a llenarse la capa $n=4$, se llenan el orbital $4s$, la subcapa $3d$ y la $4p$; pero para los elementos de **post-transición**, que ya presentan la *subcapa* $3d$ llena ($3d^{10}$), los orbitales $3d$ no se consideran orbitales de valencia, porque no van a participar en la formación del enlace, pero hay que contarlos para determinar la posición en la Tabla.

Así pues, el elemento del que se trata será un no-metal (el Br), dado que pertenece al Grupo 17 (los halógenos) ($4s^2 3d^{10} 4p^5$, son 17 electrones) y al Periodo IV.

c) La energía de ionización es el trabajo necesario para extraer un electrón de la capa de valencia de un átomo en estado gaseoso (es decir, de un átomo aislado, que no forme parte de moléculas ni redes). Conforme aumenta el número atómico en un Grupo, el electrón que se extrae está en una capa electrónica más externa, más difusa, más alejada del núcleo, y por eso es más fácil extraer el electrón.

3.- A 25°C la constante del equilibrio de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido es, $K_s = 3'4 \cdot 10^{-11}$. **a)** Establezca la relación que existe entre la constante K_s y la solubilidad (S) del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **b)** Explique, razonadamente, cómo se podría disolver, a 25 °C y mediante procedimientos químicos un precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **c)** ¿Qué efecto tendría sobre la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25 °C la adición de cloruro de magnesio? Razone la respuesta.

a) El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se disocia según la reacción siguiente:



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S (2S)^2 = 4S^3 ; S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

b) Para favorecer que se disuelva el precipitado, aplicaremos el Principio de LeChâtelier, que dice que cuando en un sistema en equilibrio se modifican alguno de los parámetros que afectan al equilibrio químico (concentraciones, temperatura y presión), el sistema recupera el equilibrio evolucionando espontáneamente en el sentido en que se contrarresta el cambio introducido. En este caso particular, la presión no influirá significativamente en el equilibrio, dado que no intervienen sustancias gaseosas; tampoco podemos modificar la temperatura, porque nos piden que disolvamos el precipitado a 25°C; pero podemos actuar sobre las concentraciones si añadimos un ácido a la disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ya que los H_3O^+ generados por el ácido reaccionarán con los OH^- del hidróxido, lo que desplazará el equilibrio de solubilidad en el sentido de disolución:



c) El cloruro de magnesio es una sal muy soluble, que se disociará completamente, aumentando la concentración del ion magnesio $[\text{Mg}^{2+}]$; por tanto, según el Principio de LeChâtelier, el equilibrio de disociación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se desplazará hacia la izquierda, es decir, en el sentido de precipitación.



Este fenómeno de disminución de la solubilidad de un electrolito débil por la presencia de otro electrolito que genere alguno de sus iones es lo que se denomina **efecto del ion común**.

4.- Un litro de CO_2 se encuentra en condiciones normales. Calcule: **a)** El número de moles que contiene. **b)** El número de moléculas de CO_2 presentes. **c)** La masa en gramos de una molécula de CO_2 . Masas atómicas: C=12; O=16.

a) En condiciones normales un mol de cualquier gas ocupa 22,4L, así que:

$$1\text{L } \text{CO}_2 \cdot \frac{1\text{ mol}}{22,4\text{L}} = 0,0446 \text{ moles } \text{CO}_2$$

b) En un mol hay $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas, luego:

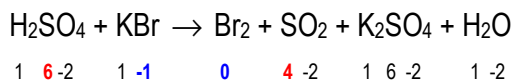
$$0,0446 \text{ mol} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc.}}{1\text{ mol}} = 2,69 \cdot 10^{22} \text{ moléculas } \text{CO}_2$$

c) Un mol de CO_2 son N_A moléculas y tiene una masa de 44g:

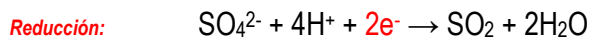
$$1\text{ moléc.} \cdot \frac{44\text{g}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc.}} = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

5.- El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio para dar bromo, dióxido de azufre, sulfato de potasio y agua. **a)** Escriba y ajuste la ecuación molecular por el método del ion-electrón. **b)** Calcule los gramos de bromo que se producirán cuando se traten 50 g de bromuro de potasio con exceso de ácido sulfúrico. Masas atómicas: K=39; Br=80.

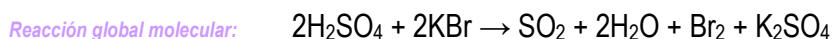
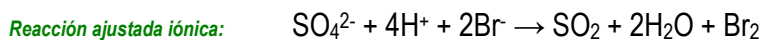
a) Los estados de oxidación de cada elemento son:



Los que cambian de estado de oxidación son: el azufre (6→4, se reduce, es el **oxidante**), y el bromo (-1→0, se oxida, es el **reductor**). Las semirreacciones correspondientes son:



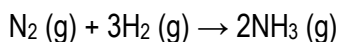
Como los electrones ganados por el oxidante y los perdidos por el reductor son los mismos, no hace falta multiplicar las semirreacciones por ningún número de electrones, y la suma da la reacción ajustada en forma iónica; hay que añadir los mismos contraiones a los dos miembros de la reacción para obtener la reacción ajustada en forma molecular:



b) La masa formada de bromo será: $50 \text{ g KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119 \text{ g KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{2 \text{ mol KBr}} \cdot \frac{160 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} = 33,61 \text{ g Br}_2$

6.- **a)** Calcule la variación de entalpía de formación del amoníaco, a partir de los siguientes datos de energías de enlace: E (H-H) = 436 kJ/mol; E (N-H) = 389 kJ/mol; E (N≡N) = 945 kJ/mol. **b)** Calcule la variación de energía interna en la formación del amoníaco a la temperatura de 25 °C. Dato: R=8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.

a) La entalpía de una reacción se puede calcular como la diferencia entre la energía de los enlaces que se rompen en la misma y la energía de los enlaces que se forman. En el caso de la reacción de formación del NH₃, se rompen un mol de enlaces triples N≡N y tres moles de enlaces H-H, y se forman 6 moles de enlaces N-H, **por cada dos moles** de producto formado:



$$\Delta H = \sum n_r E_r - \sum n_f E_f = 1 \cdot E(\text{N}\equiv\text{N}) + 3 \cdot E(\text{H}-\text{H}) - 6 \cdot E(\text{N}-\text{H}) = 945 + 3 \cdot 436 - 6 \cdot 389 = -81 \text{ kJ.}$$

(Esta ΔH corresponde a la formación de 2 moles NH₃, sería la mitad para 1 mol)

b) La relación entre la entalpía y la energía interna es:

$$H = U + pV; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV);$$

Como la reacción tiene lugar en estado gas, podemos aplicar la ecuación de estado de los gases ideales, pV=nRT; $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$;

en esta reacción Δn = -2 moles (ya que 4 moles de reactivos dan lugar a 2 moles de producto). Así pues, la variación de energía interna es:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -81 \text{ kJ} - (-2 \text{ mol}) \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -76,05 \text{ kJ}$$

OPCIÓN B

1. Formule o nombre los compuestos siguientes:

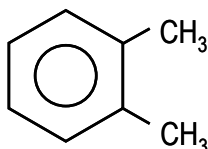
a) Hidruro de magnesio



b) Ácido nítrico



c) 1,2-Dimetilbenceno



d) Na_2CrO_4

Cromato de sodio

e) CsCl

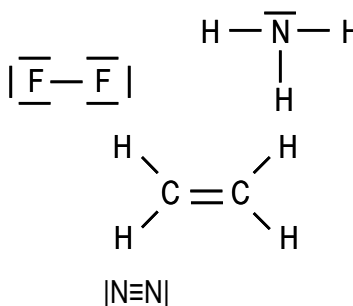
Cloruro de cesio

f) HOCH_2CHO

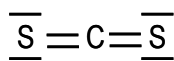
Hidroxietanal

2.- Dadas las siguientes moléculas: F_2 ; CS_2 ; C_2H_4 ; C_2H_2 ; N_2 ; NH_3 , justifique mediante la estructura de Lewis en qué moléculas: **a)** Todos los enlaces son simples. **b)** Existe algún enlace doble. **c)** Existe algún enlace triple.

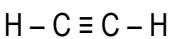
a) Sólo tienen enlaces simples las moléculas: F_2 y NH_3 .



b) Tienen enlaces dobles: CS_2 y C_2H_4 .

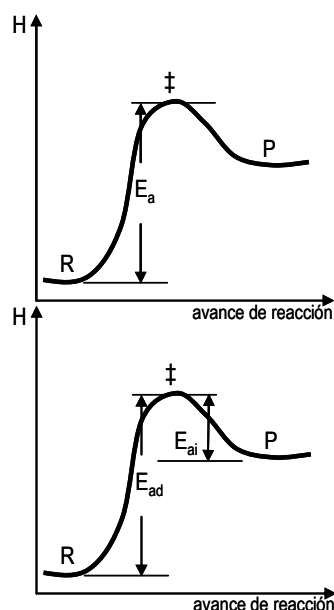


c) Tienen enlaces triples: C_2H_2 y N_2 .



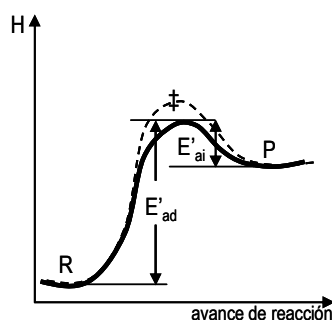
3.- En una reacción endotérmica: **a)** Dibuja el diagrama entálpico de la reacción. **b)** ¿Cuál es mayor, la energía de activación directa o la inversa? **c)** ¿Cómo afectará al diagrama anterior la adición de un catalizador?

a) En una reacción endotérmica los reactivos presentan un nivel de entalpía inferior a los productos, y el estado de transición un nivel superior. El salto en entalpía entre los reactivos y el estado de transición es la energía de activación.



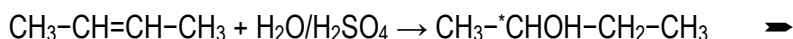
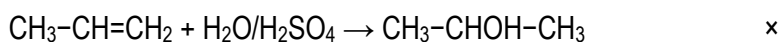
b) Para la reacción inversa, la energía de activación E_{ai} será el salto de entalpía entre los productos (que son los reactivos de la reacción inversa) y el estado de transición. Como la reacción es endotérmica, los productos están más elevados en energía que los reactivos. Por tanto, la E_a de la reacción inversa es menor.

c) La presencia del catalizador no modifica la entalpía de los reactivos ni los productos, pero al proporcionar un mecanismo de reacción alternativo que marcha a través de un estado de transición diferente, **más estable**, las energías de activación se vuelven más pequeñas. Así es como la velocidad de la reacción aumenta.



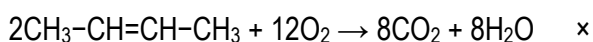
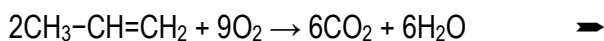
4.- Dados los siguientes compuestos: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ y $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$, elija el más adecuado para cada caso (justifique la respuesta): a) El compuesto reacciona con $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ para dar otro compuesto que presenta isomería óptica. b) La combustión de 2 moles de compuesto producen 6 moles de CO_2 . c) El compuesto reacciona con HBr para dar un compuesto que no presenta isomería óptica.

a) Los alquenos dan reacciones de adición al doble enlace. Cualquiera de los dos alquenos puede reaccionar con agua en medio ácido para dar un alcohol, pero el propeno daría lugar a alcoholes sin actividad óptica: isopropanol (propan-2-ol) (y como producto minoritario propan-1-ol), mientras que el but-2-eno daría lugar al butan-2-ol, que sí tiene actividad óptica.

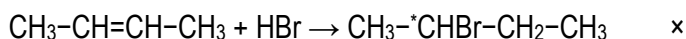
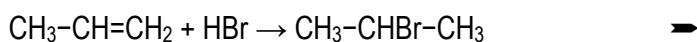


Se indica la posición del C asimétrico responsable de la actividad óptica del compuesto mediante un asterisco (*).

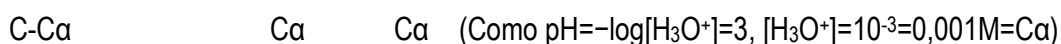
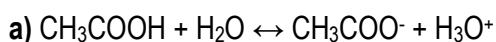
b) Si la combustión de 2 moles produce 6 moles de CO_2 , es porque se trata de una sustancia con 3C en la molécula. Por tanto, debe tratarse del propeno. (La combustión de 2 moles de buteno produciría 8 moles de CO_2)



c) Si la reacción del alqueno con HBr produce otra sustancia sin actividad óptica, debe ser el propeno, que da lugar al 2-bromopropano (y minoritario el 1-bromopropano, que también es aquiral). La reacción con but-2-eno daría lugar a 2-bromobutano, con actividad óptica.



5.- Se dispone de una disolución acuosa de ácido acético (CH_3COOH) de $\text{pH} = 3$. a) Calcule la concentración del ácido acético en la citada disolución. b) ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0'1M habría que tomar para preparar 100 mL de una disolución con el mismo pH que la disolución anterior de ácido acético? Datos: K_a del ácido acético = $1'8 \cdot 10^{-5}$.



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-6}}{C - 10^{-3}} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} C - 1,8 \cdot 10^{-8} = 10^{-6} \Rightarrow C = \frac{1,018 \cdot 10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,0566 \text{ M}$$

b) El HCl es un ácido fuerte, es decir que se disocia completamente: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Para dar pH3 necesitamos la misma concentración de hidronio $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, que será la que genera una cantidad equimolar del ácido fuerte, $C = 10^{-3} \text{ M}$ (la cantidad de HCl que da el mismo pH es unas 57 veces menor que la de acético, porque el ácido débil se disocia unas 57 veces menos).

El número de moles de soluto en la disolución que se quiere preparar ($100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$; 10^{-3} M) es: $n = M \cdot V = 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-4}$ moles HCl.

El volumen de disolución $0,1 \text{ M}$ que proporcionaría este número de moles será $V = 10^{-4} / 0,1 = 10^{-3} \text{ L}$, o sea 1 mL .

6.- En un recipiente que tiene una capacidad de 4 L , se introducen 5 moles de $\text{COBr}_2 (\text{g})$ y se calienta hasta una temperatura de 350 K . Si la constante de disociación del $\text{COBr}_2 (\text{g})$ para dar $\text{CO} (\text{g})$ y $\text{Br}_2 (\text{g})$ es $K_c = 0,190$. Determine: **a)** El grado de disociación y la concentración de las especies en equilibrio. **b)** A continuación, a la misma temperatura, se añaden 4 moles de CO al sistema. Determine la nueva concentración de todas las especies una vez alcanzado el equilibrio.

a) Tenemos el siguiente equilibrio y tabla de concentraciones:

	$\text{COBr}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$		
n_i	5	-	-
Δn	-5α	$+5\alpha$	$+5\alpha$
n_{eq}	$5(1-\alpha)$	5α	5α
C_{eq}	$1,25(1-\alpha)$	$1,25\alpha$	$1,25\alpha$

$$K_c = 0,190 = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{1,25\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow 0,19 - 0,19\alpha = 1,25\alpha^2 \Rightarrow 1,25\alpha^2 + 0,19\alpha - 0,19 = 0$$

La resolución de la ecuación arroja dos soluciones: $\alpha = 0,321$ y otra negativa que no tiene sentido físico y la descartamos (porque las concentraciones $[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 1,25\alpha$ no pueden ser negativas). Por tanto el grado de disociación es $\alpha = 0,321$ (32,1% de disociación), y las concentraciones en el equilibrio son: $[\text{COBr}_2] = 0,849 \text{ M}$, $[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,401 \text{ M}$.

b) Si añadimos 4 moles de CO al sistema en equilibrio, según el Principio de LeChâtelier, el sistema responderá evolucionando espontáneamente en el sentido en que se consume CO , es decir hacia la izquierda. Pero para conocer cuánto es el avance de la reacción, hay que plantear una nueva tabla de concentraciones:

	$\text{COBr}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$			
n_i	3,396	5,605	1,605estos números de moles se calculan multiplicando las concentraciones anteriores por el V (4L),
Δn	$+x$	$-x$	$-x$	y en el caso del CO sumando los moles nuevos.
n_{eq}	$3,396+x$	$5,605-x$	$1,605-x$	
C_{eq}	$\frac{3,396+x}{4}$	$\frac{5,605-x}{4}$	$\frac{1,605-x}{4}$	

$$K_c = 0,190 = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2\text{CO}]} = \frac{(5,605 - x) \cdot (1,605 - x)}{3,396 + x} = \frac{8,996 - 7,21x + x^2}{13,584 + 4x} \Rightarrow x^2 - 7,97x + 6,415 = 0$$

Esta ecuación arroja dos resultados, uno es mayor de 7 moles (una cantidad de sustancia que no puede reaccionar, al ser mayor que las cantidades disponibles de reactivos, y que daría lugar a concentraciones negativas), y otro es $x=0,91$ moles. Entonces las nuevas concentraciones en el equilibrio serían:

$$[\text{CO}] = \frac{5,605 - 0,91}{4} = 1,174\text{M}; \quad [\text{Br}_2] = \frac{1,605 - 0,91}{4} = 0,174\text{M}; \quad [\text{COBr}_2] = \frac{3,396 + 0,91}{4} = 1,077\text{M}$$



¡Mucha suerte!