Universidad de Castilla la Mancha – LOGSE – Reserva - 1 - 2.002

Opción A

1.- Los calores de formación del anhídrido carbónico (gas) y del agua (líquida) son, respectivamente, -393.5 kJ/mol y -285.8 kJ/mol, en condiciones estándar. El calor de combustión del butano (C_4H_{10}, gas) a presión constante de 1 atmósfera y a 25ºC, es -2879 kJ/mol, quedando el agua en estado líquido. Calcula:

a) El calor de formación estándar del butano a presión constante.
b) La variación del número de moles de especies gaseosas en la combustión del butano.
c) El calor de combustión estándar del butano a volumen constante.

Datos: R=8.31 J/mol·K.

$$C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) \qquad \Delta H_f^o = -393.3\ kJ/mol$$

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) \qquad \Delta H_f^o = -285.8\ kJ/mol$$

$$C_4H_{10}\,(g) + \tfrac{13}{2}O_2\,(g) \rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l) \qquad \Delta H_C^o = -2879\ kJ/mol$$

Para calcular el calor de formación del butano, empleamos la Ley de Hess:

$$\mathbf{4}\,C\,(s) + \mathbf{4}\,O_2\,(g) \rightarrow \mathbf{4}\,CO_2\,(g) \qquad \Delta H_f^o = -1573.2\ kJ/mol$$

$$\mathbf{5}\,H_2\,(g) + \tfrac{5}{2}O_2\,(g) \rightarrow \mathbf{5}\,H_2O\,(l) \qquad \Delta H_f^o = -1143.2\ kJ/mol$$

$$4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l) \rightarrow C_4H_{10}\,(g) + \tfrac{13}{2}O_2\,(g) \qquad \Delta H_C^o = +2879\ kJ/mol$$

$$\mathbf{4\,C\,(s) + 5\,H_2\,(g) \rightarrow C_4H_{10}\,(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_F^o = 162.6\ kJ/mol}$$

$$C_4H_{10}\,(g) + \tfrac{13}{2}O_2\,(g) \rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l) \qquad \Delta_{mol\ gas} = 4-\tfrac{13}{2}-1 \rightarrow \mathbf{\Delta_{mol\ gas} = -\tfrac{7}{2}}$$

El calor de combustión a volumen constante es la variación de energía interna:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g \cdot R \cdot T = (-2879) - \left(-\frac{7}{2}\right) \cdot 8.31 \cdot 298 \rightarrow \mathbf{\Delta U^o_C = 5788.33\ kJ/mol}$$

2.- En un recipiente de 2 litros de capacidad se introducen 67.5 gramos de SO_2Cl_2. Posteriormente se cierra el recipiente y se calienta hasta 450ºC, estableciéndose el equilibrio: $SO_2Cl_2(g) \leftrightarrow SO_2(g)+Cl_2(g)$. Sabiendo que la constante K_P a esa temperatura vale 4.5 atm, calcula:

a) El grado de disociación y la presión total en el recipiente a 450ºC.
b) La presión parcial de SO_2Cl_2.

	$SO_2Cl_2\,(g)$	$\leftrightarrow$ $SO_2\,(g)$	$+$ $Cl_2\,(g)$	
	67.5 gr			2 L
n_0	**0.5**			723K
n_{eq}	$0.5(1-\alpha)$	0.5α	0.5α	$K_P = 4.5$
c_{eq}	$\frac{0.5(1-\alpha)}{2}$	$\frac{0.5\alpha}{2}$	$\frac{0.5\alpha}{2}$	

$$K_P = K_C\,(R\,T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = \frac{K_P}{(R\,T)^{\Delta n}} = \frac{4.5}{(0.082 \cdot 723)^1} \rightarrow \mathbf{K_C = 7.59 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_C = \frac{[SO_2]_{eq} \cdot [Cl_2]_{eq}}{[SO_2Cl_2]_{eq}} \rightarrow 7.59 \cdot 10^{-2} = \frac{\frac{0.5\alpha}{2} \cdot \frac{0.5\alpha}{2}}{\frac{0.5(1-\alpha)}{2}} \rightarrow 7.59 \cdot 10^{-2} = \frac{\frac{0.5\alpha^2}{2}}{(1-\alpha)} \rightarrow \begin{cases} \alpha = -0.721 \\ \mathbf{\alpha = 0.419} \end{cases} \rightarrow \mathbf{\alpha = 41.9\%}$$

$$n_T = 0.5(1-\alpha) + 0.5\alpha + 0.5\alpha = 0.5 + 0.5\alpha \rightarrow \mathbf{n_T = 0.7095}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0.7095 \cdot 0.082 \cdot 723}{2} \rightarrow \mathbf{P_T = 21.03\ atm}$$

$$P_{SO2Cl2} = P_T \cdot \chi_{SO2Cl2} = P_T \cdot \frac{n_{SO2Cl2}}{n_T} = 21.03 \cdot \frac{0.5(1-0.419)}{0.7095} \rightarrow \mathbf{P_{SO2Cl2} = 0.4\ atm}$$

www.clasesalacarta.com

3.- a) Explica por qué la energía de ionización tiende a disminuir al descender en un grupo del sistema periódico.
b) Escribe las configuraciones electrónicas del Ca (Z=20) tras su primera y segunda ionización ¿Cuál de estos dos iones sería más probable?

La energía de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, y en estado gaseoso, para arrancar el electrón más débilmente retenido, es decir, mide la fuerza con que el átomo retiene sus electrones. Disminuye conforme descendemos dentro de un mismo grupo porque la distancia al núcleo aumenta (aumenta el número de capas), mientras que el aumento de la carga nuclear ejerce menor influencia debido a que los electrones situados en órbitas inferiores "apantallan" en gran medida la carga del núcleo.

Ca: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6\ \mathbf{4s^2}$
Ca^+: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6\ \mathbf{4s^1}$
Ca^{2+}: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\mathbf{p^6}$

El más probable es el **Ca^{2+}** ya que es el que posee la estructura de gas noble que es la más estable (regla del octeto).

4.- Justifica en qué dirección transcurrirá espontáneamente la reacción $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \leftrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$. Datos: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77V$; $E^o(Sn^{4+}/Sn^{2+})=0.15V$.

Cuanto más positivo es el potencial de reducción, más fuerte es la forma oxidada como agente oxidante y más débil es la forma reducida como agente reductor, es decir, el potencial de reducción estándar mayor será el del par oxidante: (Fe^{3+}/Fe^{2+}):

$$\begin{cases} \text{Cátodo: Reducción: } Fe^{3+} + 1\,e^- \rightarrow Fe^{2+} \\ \text{Ánodo: Oxidación: } Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^- \end{cases} \rightarrow Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \quad \mathbf{\Delta E^0_{Pila} = 0.62\ V}$$

La pila se dará espontáneamente, puesto que es un proceso espontáneo al ser el incremento de energía libre de Gibss negativo ($\Delta G^o = -n \cdot F \cdot E^o$).

5.- Escribe y nombra para el 1-butanol un isómero de posición, un isómero de cadena y uno de función.

1-butanol	Isómero de Posición	Isómero de cadena	Isómero de función
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH	**2-butanol**	**2-metil-1-propanol**	**Dietiléter**
	CH_3-CH_2OH-CH-CH_3	CH_3-CH-CH_2-OH | CH_3	CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3

Opción B

1.- El ácido nítrico reacciona con sulfuro de hidrógeno produciéndose azufre, monóxido de nitrógeno y agua.
a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
b) Sabiendo que al reaccionar 1 litro de disolución 0.5 molar de ácido nítrico se obtienen 12 gramos de monóxido de nitrógeno, calcula el rendimiento de la reacción.

$$\overset{+5}{HNO_3} + \overset{-2}{H_2S} \rightarrow \overset{0}{S} + \overset{+2}{NO} + H_2O$$

Oxidación

$S^{2-} \rightarrow S + \mathbf{2\ e^-}$
x 3

Reducción

$NO_3^- + 4\,H^+ + \mathbf{3\ e^-} \rightarrow NO + 2\,H_2O$
x 2

$3\,S^{2-} \rightarrow 3\,S + 6\,e^-$

+

$2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,NO + 4\,H_2O$

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

Ecuación Molecular $\mathbf{2\,HNO_3 + 3\,H_2S \rightarrow 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O}$

$$1L\ HNO_3 \cdot \frac{0.5\ mol\ HNO_3}{1\ L\ HNO_3} \cdot \frac{2\ mol\ NO}{2\ mol\ HNO_3} \cdot \frac{30\ gr\ NO}{1\ mol\ NO} = \mathbf{15\ gr\ NO} \rightarrow Rto = \frac{real}{teórico} \cdot 100 = \frac{12}{15} \cdot 100 = \mathbf{80\ \%}$$

www.clasesalacarta.com

2.- Una disolución 1M de ácido nitroso tiene un 2% de ácido disociado. Calcula:
a) La constante de acidez K_a.
b) La concentración de ión nitrito y el pH de la disolución.
c) Si la disolución se diluye a 10 veces su volumen ¿cuál será el nuevo pH?

	HNO_2	↔	NO_2^-	+	H^+	
C_0	1					$\alpha=0.02$
C_{eq}	$1(1-\alpha)$		1α		1α	$Ka = 1.8\cdot10^{-5}$
	0.98		0.02		0.02	

$$K_a=\frac{[NO_2^-]_{eq}\cdot[H^+]_{eq}}{[HNO_2]_{eq}}=\frac{(0.02)^2}{0.98}\rightarrow \mathbf{K_a = 4.08\cdot10^{-4}}$$

$$\mathbf{[NO_2^-]_{eq} = 0.02\ M}$$

$$\mathbf{[H^+]_{eq} = 0.02\ M} \rightarrow pH = -\log [H^+]_{eq} \rightarrow \mathbf{pH = 1.69}$$

Si diluimos 10 veces, las concentraciones disminuirán a la décima parte:

$$\mathbf{[H^+]_{eq} = 2\cdot10^{-3} M} \rightarrow pH = -\log [H^+]_{eq} \rightarrow \mathbf{pH = 2.69}$$

3.- En un libro de química vienen descritos los siguientes compuestos con sus propiedades: i) Cloruro de manganeso (II): cristales cúbicos, punto de fusión = 650ºC, soluble en agua; ii) Cloruro de arsénico (III): líquido aceitoso, punto de fusión = -8.5ºC, se descompone en contacto con el agua, soluble en alcohol y éter.
a) Explica si clasificarías a estos compuestos como iónicos o covalentes.
b) ¿Qué se podría deducir para el cloruro de calcio sobre su estado de agregación, punto de fusión (mayor o menor que los anteriores) y solubilidad? Razona tu respuesta

- $MnCl_2$:
  - Mn (Z=25): $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6\mathbf{d^5}\ 4s^2$
  - Cl (Z=17): $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\mathbf{p^5}$
  - **Enlace iónico** (cada cloro le da un electrón al manganeso). Este enlace está en concordancia con que sean cristales, con punto de fusión alto y soluble en agua.
- $AsCl_3$:
  - As (Z=33): $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2\mathbf{p^3}$
  - Cl (Z=17): $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2\mathbf{p^5}$
  - **Enlace covalente** (cada cloro comparte un electrón con el arsénico). Los compuestos covalentes moleculares tienen bajos puntos de fusión y no son solubles en agua.

- $CaCl_2$: es un compuesto iónico donde cada cloro acepta un electrón de la última capa del átomo de calcio. Su estado de agregación será en redes cristalinas sólidas, su punto de fusión será alto, parecido al $MnCl_2$, y será soluble en agua y en compuestos polares.

4.- El famoso experimento de Rutherford con la laminilla de oro refutó el modelo de Thomson sobre el átomo. Explica cuáles habrían sido los resultados del experimento de Rutherford si Thomson hubiera estado en lo cierto respecto a la estructura del átomo.

El modelo atómico de Thomson establecía que el átomo debía de ser una esfera de materia cargada positivamente, en cuyo interior estaban incrustados los electrones. Mientras que Rutherford dedujo que el átomo debía estar formado por una corteza con los electrones girando alrededor de un núcleo central cargado positivamente.
El
Rutherford bombardeó una fina lámina de oro con partículas alfa (núcleos de helio) procedentes de un elemento radiactivo. Observó, mediante una pantalla fluorescente, en qué medida eran dispersadas las partículas: la mayoría de ellas atravesaba la lámina metálica sin cambiar de dirección; sin embargo, unas pocas eran reflejadas hacia atrás con ángulos pequeños.
Este resultado es incompatible con el modelo de átomo macizo existente (Thomson), ya que la mayoría de ellas deberían ver alterada su trayectoria al chocar contra los átomos (esferas macizas).

5.- Justifica cuál será la respuesta correcta. Un proceso será siempre espontáneo si es:
a) Endotérmico y con disminución del desorden.
b) Exotérmico y con aumento del desorden.
c) Exotérmico y con aumento del orden.
d) Endotérmico y con aumento del desorden.

Para que un proceso sea espontáneo, la variación de su energía libre de Gibbs debe ser negativa:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\cdot\Delta S^o \rightarrow \Delta G^o < 0 \begin{cases}\Delta H^o < 0\\ \Delta S^o > 0\end{cases} \rightarrow \text{a cualquier temperatura}$$

Por tanto, la verdadera es la (**b**) exotérmico y con aumento del desorden.

www.clasesalacarta.com