Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Septiembre 2.007

Opción A

1.- Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno gas para dar agua gas y oxígeno a 298 K:

a) Escribe la reacción ajustada.
b) Calcula ΔH y ΔS estándar de la reacción.
c) Razona si se puede esperar que el peróxido de hidrógeno gaseoso sea estable a 298 K.

Datos: ΔH^o_f ($kJ\cdot mol^{-1}$): $H_2O(g)$=-241,82; $H_2O_2(g)$=-135,82; S^o ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$): $H_2O(g)$=188,83; $H_2O_2(g)$=335,67; $O_2(g)$=205,14.

$$H_2O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

$$\Delta H^o_R = \sum \Delta H^o_F\ (\text{productos}) - \sum \Delta H^o_F\ (\text{reactivos}) = [-241.82] - [-135.82] \rightarrow \mathbf{\Delta H^o_R = -106\ {}^{kJ}/_{mol}}$$

$$\Delta S^o_R = \sum \Delta S^o_F\ (\text{productos}) - \sum \Delta S^o_F\ (\text{reactivos}) = \left[188.33 + \frac{1}{2}\,205.14\right] - [335.67] \rightarrow \mathbf{\Delta S^o_R = -44.77\ {}^{J}/_{K\cdot mol}}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = (-106) - 298\left(-44.77\cdot 10^{-3}\right) \rightarrow \mathbf{\Delta G^o = -92.65\ {}^{kJ}/_{mol}}$$

Como el ΔG^o es negativo, la reacción es espontánea y, por tanto, el peróxido de hidrógeno **no** será **estable** a 298K.

2.- El dicromato de potasio (heptaoxodicromato (VI) de potasio), en presencia de ácido clorhídrico, oxida el nitrito de sodio (dioxonitrato (III) de sodio) a nitrato de sodio (trioxonitrato (V) de sodio), reduciéndose a su vez a cloruro de cromo (III); en la reacción se obtienen también agua y cloruro de potasio.

a) a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
b) b) Calcula el volumen de dicromato de potasio 2 M necesario para oxidar 20 g de nitrito de sodio.

Datos: Masas atómicas: N = 14 ; Na = 23 ; O = 16.

$$K_2\overset{+5}{Cr_2}O_7 + HCl + Na\overset{+3}{N}O_2 \leftrightarrow Na\overset{+5}{N}O_3 + \overset{+3}{Cr}Cl_3 + KCl + H_2O$$

Oxidación

$$(NO_2)^- + \mathbf{H_2O} \rightarrow (NO_3)^- + \mathbf{2\ H^+} + \mathbf{2\ e^-}$$

x3

Reducción

$$(Cr_2O_7)^{2-} + \mathbf{14\ H^+} + \mathbf{6\ e^-} \rightarrow 2CrCl_3 + \mathbf{7\ H_2O}$$

$$3\ (NO_2)^- + 3\ H_2O \rightarrow 3\ (NO_3)^- + 6\ H^+ + 6\ e^-$$

$$+$$

$$(Cr_2O_7)^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2CrCl_3 + 7\ H_2O$$

Ecuación Iónica $\mathbf{3\ (NO_2)^- + (Cr_2O_7)^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow 3\ (NO_3)^- + 2CrCl_3 + 4\ H_2O}$

Ecuación Molecular $\mathbf{K_2Cr_2O_7 + 8\ HCl + 3\ NaNO_2 \rightarrow 3\ NaNO_3 + 2\ CrCl_3 + 2\ KCl + 4\ H_2O}$

$$20\ gr\ NaNO_2 \cdot \frac{1\ mol\ \ NaNO_2}{69\ gr\ NaNO_2} \cdot \frac{1\ mol\ \ K_2Cr_2O_7}{3\ mol\ \ NaNO_2} \cdot \frac{1\ L\ K_2Cr_2O_7}{2\ mol\ \ K_2Cr_2O_7} \rightarrow \mathbf{0.0483\ L = 48.3\ mL\ \ K_2Cr_2O_7}$$

3.- La estructura de la molécula de agua es esencial en el desarrollo de la vida en la Tierra. Describe:

a) La hibridación y la geometría de la molécula de agua
b) El tipo de interacción entre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua y un átomo de nitrógeno de una molécula de amoniaco (en una mezcla amoniaco-agua).

a) H: $1s^1$
O: $2s^2p^4$

Por combinación lineal de los dos orbitales se obtienen 4 orbitales híbridos sp^3, de la misma energía y dirigidos desde el átomo de oxígeno, hacia los vértices de un tetraedro regular.

Dos de los orbitales híbridos sp^3 albergan 1 electrón cada uno, y los utiliza para unirse a dos átomos de hidrógeno mediante enlaces covalentes.

La geometría de la molécula es angular, con ángulo de enlace H-O-H de unos 104,5º, debido a los dos orbitales híbridos sp^3 que albergan cada uno un par de electrones no compartidos. Éstos según la teoría de repulsión de los electrones de la capa de valencia, distorsionan la molécula, al ejercer mayor repulsión que si estuvieran formando parte de un enlace

b) Tanto en la molécula de agua como de amoniaco, el hidrógeno se une covalentemente a un átomo muy pequeño y muy electronegativo, por lo que el par de electrones del enlace se aproxima mucho al átomo electronegativo, provocando la aparición de una carga parcial positiva (δ^+) sobre el hidrógeno y otra parcial negativa (δ^-) sobre el nitrógeno y oxígeno en sus respectivas moléculas, es decir, los enlaces H-N y H-O se encuentran polarizados.

Al aproximarse dos moléculas, una de NH_3 y otra de H_2O, el polo positivo del enlace H-N de la molécula de amoniaco, se orienta hacia el polo negativo y par de electrones no compartidos del átomo de oxígeno en la molécula de agua O–H, apareciendo una fuerza electrostática atractiva llamada puente de hidrógeno.

El mismo efecto se produce cuando una molécula de H_2O se aproxima a una de NH_3. Ahora es el polo positivo H-O del enlace de la molécula de agua, el que se orienta hacia el polo negativo y par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno en la molécula de amoniaco, N–H, apareciendo el puente de hidrógeno.

4.- Formula los siguientes compuestos orgánicos: 3-buten-2-ona, 1,3-butadien-2-ol y dietileter. ¿Cuáles de ellos son isómeros entre sí?

	3-buten-2-ona	1,3-butadien-2-ol	dietileter
	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH=CH_2$	$CH_2=\overset{\overset{OH}{\|}}{C}-CH=CH_2$	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
Fórmula molecular	C_4H_6O	C_4H_6O	$C_4H_{10}O$

Los isómeros son compuestos diferentes pero con la misma fórmula molecular, por tanto, los isómeros son la 3-buten-2-ona y el 1,3-butadien-2-ol, concretamente son **isómeros de función**.

5.- Al mezclar cierta disolución acuosa de un ácido fuerte con otra de una base fuerte se obtiene una disolución con pH mayor que 7. Indica el nombre de la reacción química que tiene lugar y razona si había mayor número de equivalentes de ácido o de base en las disoluciones iniciales.

Se trata de una reacción de **neutralización**, donde el ácido le cede protones a la base, formándose la sal correspondiente y agua.

Si en una neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte el pH de la disolución resultante es distinto de 7, es porque el ácido o la base están en exceso. En este caso, por ser el pH de la disolución resultante mayor que 7, indica que la base se encuentra en exceso, es decir, la disolución inicial tiene un mayor número de **equivalentes de base**.

Opción B

1.- El ácido láctico es el responsable de las "agujetas" que padecemos después de realizar un ejercicio físico intenso sin estar acostumbrados a ello. Desde el punto de vista químico, se trata de un ácido débil que podemos indicar como HL. Al medir el pH de una disolución 0,05 M de este ácido, se obtiene un valor de 2,59. Calcula:

a) La concentración de H^+ de la disolución.
b) El valor de su constante de acidez.
c) La concentración de OH^- de la disolución.

$$pH = 2.59 \rightarrow pH = -\log[H^+] \rightarrow 2.59 = -\log[H^+] \rightarrow \mathbf{[H^+] = 2.57\cdot10^{-3}\ M}$$

	HL	↔	L^-	+	H^+
C_0	0.05 M				
C_{eq}	$0.05 - 2.57\cdot10^{-3} = \mathbf{0.0474\ M}$		$\mathbf{2.57\cdot10^{-3}\ M}$		$2.57\cdot10^{-3}$ M

$$K_a = \frac{[L^-]_{eq}[H^+]_{eq}}{[LH]_{eq}} = \frac{\left(2.57\cdot10^{-3}\right)^2}{0.0474} \rightarrow \mathbf{K_a = 1.39\cdot10^{-4} M}$$

$$[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2.57\cdot10^{-3}} \rightarrow \mathbf{[OH^-] = 3.9\cdot10^{-12}\ M}$$

2.- Sea el equilibrio a 720ºC: $SO_3(g) \leftrightarrow SO_2(g) + ½\ O_2(g)$. Si a una presión total de 0,25 atm el trióxido de azufre se encuentra disociado en un 69%, calcula:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.
b) Los valores de K_P y K_C.

	$SO_3(g)$	↔	$SO_2(g)$	+	$½\ O_2(g)$	T=993K
n_0	c					P_T = 0.25 atm
n_{eq}	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$½n\alpha$	α = 0.69
	0.31n		**0.69n**		**0.345n**	

$$n_T = 0.31n + 0.69n + 0.345n \rightarrow \mathbf{n_T = 1.345n}$$

$$P_P = P_T\cdot\chi \rightarrow \begin{cases} P_{SO_3} = 0.25\cdot\dfrac{0.31\,n}{1.345\,n} \rightarrow \mathbf{P_{SO_3} = 0.0576\ atm} \\ P_{SO_2} = 0.25\cdot\dfrac{0.69\,n}{1.345\,n} \rightarrow \mathbf{P_{SO_2} = 0.128\ atm} \\ P_{O_2} = 0.25\cdot\dfrac{0.345\,n}{1.345\,n} \rightarrow \mathbf{P_{O_2} = 0.0641\ atm} \end{cases}$$

www.clasesalacarta.com

$K_P = \frac{P_{SO2}\sqrt{P_{O2}}}{P_{SO3}} = \frac{0.12\sqrt{0.0641}}{0.0576} \rightarrow$ **$K_P = 0.562$**

$K_P = K_C\,(R\cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = \frac{0.0562}{\sqrt{0.082 \cdot 993}} \rightarrow$ **$K_C = 0.062$**

3.- Para los elementos Li y K, indica razonadamente:

a) Las combinaciones posibles de números cuánticos para sus electrones de valencia.
b) Cuál de los dos elementos tendrá mayor radio atómico.
c) Cuál de los dos elementos tendrá mayor potencial de ionización.

a) Li= $1s^2\ 2s^1$ → **n = 2 l = 0, m = 0, s = -½**
K= $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ → **n = 4 l = 0, m = 0, s = -½**

b) El radio atómico es una propiedad periódica que ↓ al avanzar en un período hacia la derecha y ↑ al bajar en un grupo. Al estar en un periodo mayor: **K > Li**.

c) Potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en un ión positivo gaseoso y en su estado electrónico fundamental. Se trata de una propiedad periódica que ↑ dentro de un mismo periodo según ↑ el Z y ↓ al aumentar el periodo, por tanto, podemos decir que: Ei: **Li < K**.

4.- Se desea construir una celda galvánica en la que el cátodo está constituido por el electrodo Cu^{2+}/Cu. Para el ánodo se dispone de los electrodos I_2/I^- y Al^{3+}/Al.

a) Indica razonadamente cual de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.
b) Calcula la fuerza electromotriz estándar de la pila formada.

Datos: $E^o(Cu^{2+}/Cu)=0{,}34$ V; $E^o(I_2/I^-)=0{,}54$ V; $E^o(Al^{3+}/Al)=-1{,}67$ V.

Para poder construir una celda galvánica la fem de la pila debe ser > 0, ya que la reacción debe ser espontánea y, por tanto, $\Delta G^o < 0$, siendo $\Delta G^o = -n\cdot F\cdot E^o$.

Para ello, ell ánodo lo constituye el electrodo de potencial de reducción estándar más negativo o menos positivo, mientras que el cátodo lo forma el electrodo con potencial de reducción estándar más positivo o menos negativo, es decir:

$$\begin{cases} \text{Ox. (ánodo)} \\ \text{Red. (cátodo)} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^- \quad E^0 = 1.67 \\ Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^0 = 0.34 \end{cases} \rightarrow \mathbf{2\,Al + 3\,Cu^{2+} \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,Cu \rightarrow \Delta E^0_{Pila} = 2.01\ V}$$

5.- Indica cuales de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores son ciertas:

a) Modifican ΔH de la reacción.
b) Aumentan la velocidad de la reacción.
c) Disminuyen la energía de activación de la reacción.
d) Se consumen durante la reacción.

a) **Falsa**. Los catalizadores no afectan a las magnitudes termoquímicas, ya que son funciones de estado y por tanto, sólo depende de los estados inicial y final del sistema, sin tener en cuenta el camino seguido.

b) **Verdadera**. Si el catalizador es positivo, un mayor número de moléculas adquieren la energía suficiente para que sus choques formen el complejo activado, y su evolución hacia los productos de reacción. La intervención de un mayor número de moléculas en el proceso, implica el incremento de la velocidad de la reacción.

c) **Verdadera**. Los catalizadores son sustancias que, sin ser consumidas, participan en una reacción disminuyendo la energía de activación o aumentándola, lo que provoca un aumento o disminución de la velocidad de la reacción.

d) **Falsa**. El catalizador permanece inalterado al final de la reacción, incluso cuando interviene en reacciones intermedias.