



Universidad de Castilla la Mancha - Selectividad - Junio 2.010

Opción A

1.- Deseamos valorar 50 mililitros de hidróxido de calcio 0,25 M. Para ello utilizamos una disolución de ácido clorhídrico 0,30M. Considerando que este hidróxido es una base fuerte, responde a las siguientes cuestiones:

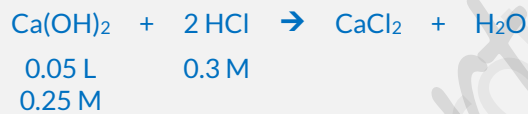
- ¿Cuál es el pH de la disolución básica inicial, antes de añadir el ácido clorhídrico?
- ¿Qué volumen de disolución de ácido clorhídrico necesitamos para alcanzar el punto de equivalencia (neutralización completa)? (Suponer que los volúmenes son aditivos)

El hidróxido de calcio es una sal fuerte, por lo que se encuentra totalmente disociada:



$$pH = 14 - \log[\text{OH}^-] = 14 - \log[0.5] \rightarrow pH = 13.69$$

Se trata de una valoración de una base fuerte con un ácido fuerte (HCl), por lo que la sal resultante no sufre hidrólisis, no contribuyendo al pH final, siendo este de 7:



Calculamos los moles de base que tenemos y los relacionamos según la estequiometría de la reacción con los moles de ácido. Por último, con el dato de la molaridad de HCl, calculamos el volumen que se necesita.

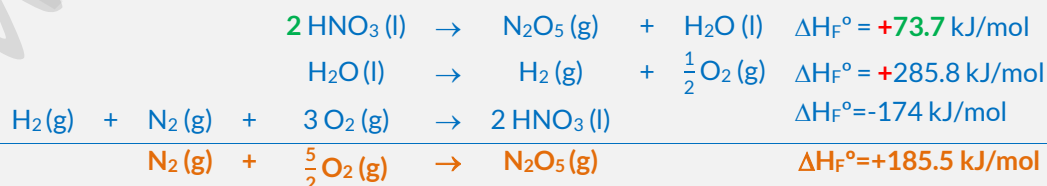
$$0.05 \text{ L Ca(OH)}_2 \cdot \frac{0.25 \text{ moles Ca(OH)}_2}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \cdot \frac{1 \text{ L HCl}}{0.3 \text{ moles HCl}} = 0.0834 \text{ L} = 83.4 \text{ mL}$$

2.- El ácido nítrico se forma a partir del anhídrido correspondiente y agua según la reacción: $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{l})$, desprendiéndose en la misma 36,85 kJ/mol. Las entalpías de formación estándar del agua líquida y del ácido nítrico son -285,8 kJ/mol y -174,0 kJ/mol, respectivamente.

- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a los datos de entalpías de formación.
- Calcula la entalpía de formación del pentaóxido de dinitrógeno a partir de sus elementos en estado estándar.



Para calcular la entalpía estándar de formación del pentaóxido de dinitrógeno, empleamos la Ley de Hess:





3.- En la siguiente tabla se muestran desordenados varios átomos y valores de electronegatividad.

- Explica la tendencia periódica de esta propiedad y asigna correctamente a cada átomo su electronegatividad.
- En relación con la respuesta anterior explica cuál de estos compuestos: K_2S ó KCl , sería más iónico.

Átomo	S	F	Cl	P
Electronegatividad	4,0	2,1	2,5	3,0

- La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta su valor a medida que se avanza en un período de izquierda a derecha, y disminuye su valor cuando se desciende en un grupo.

El valor de la electronegatividad para los átomos de la tabla es, según su ubicación en la tabla periódica: **S = 2.5**; **F = 4.0**; **Cl = 3.0** y **P = 2.1**

- La electronegatividad es la tendencia de un átomo de atraer hacia sí el par de electrones del enlace que lo une a otro átomo.

De la definición se deduce que por ser el Cl más electronegativo que el S, el átomo de cloro atrae con tanta intensidad el par de electrones del enlace $K-Cl$, que los transforma en sus respectivos iones K^+ y Cl^- , cuya unión electrostática constituye el enlace iónico. El átomo de azufre, al atraer hacia sí con menos intensidad al electrón del potasio, hace que el compuesto K_2S sea de **menor carácter iónico** que el KCl .

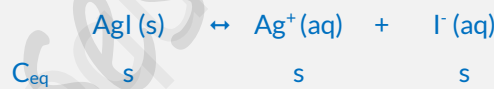
4.- Explica cuál de estas sales: $AgBr$, AgI , $AgCl$; es la más soluble a partir de los valores de los productos de solubilidad.

Datos: $K_{ps} : AgBr=5,6 \cdot 10^{-13}$; $AgI=1,1 \cdot 10^{-16}$; $AgCl=1,7 \cdot 10^{-10}$.

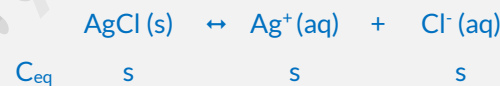
Los equilibrios de solubilidad para las tres sales serían:



$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq} \cdot [Br^-]_{eq} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-13}} \rightarrow s = 7,48 \cdot 10^{-7} M$$



$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq} \cdot [I^-]_{eq} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-16}} \rightarrow s = 3,3 \cdot 10^{-8} M$$



$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} \rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

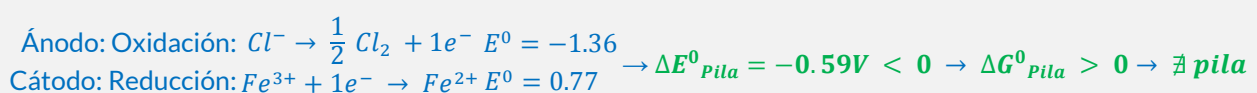
Es decir, la sal que posee mayor solubilidad (es más soluble) es el cloruro de plata **AgCl**.

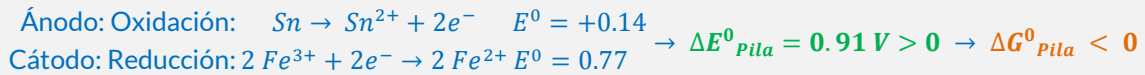
5.- A partir de los potenciales normales de electrodo que se indican, escoge razonadamente un agente reductor que pueda pasar el Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Datos: $E^\circ = Cl_2/Cl^- = 1,36V$; $Sn^{2+}/Sn = -0,14V$; $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77V$.

El agente reductor será el que se oxide, es decir, el que tenga un potencial de reducción estándar menor que el par **$Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77V$** . De los dos pares posibles, el único con E° menor es el par **$Sn^{2+}/Sn = -0,14V$** .

Por otro lado, para que la reacción sea espontánea $\Delta G^\circ < 0$ y como $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$, el signo sólo dependerá del potencial de reducción estándar ya que tanto los moles como la constante de Faraday son positivos, es decir, $\Delta E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$.



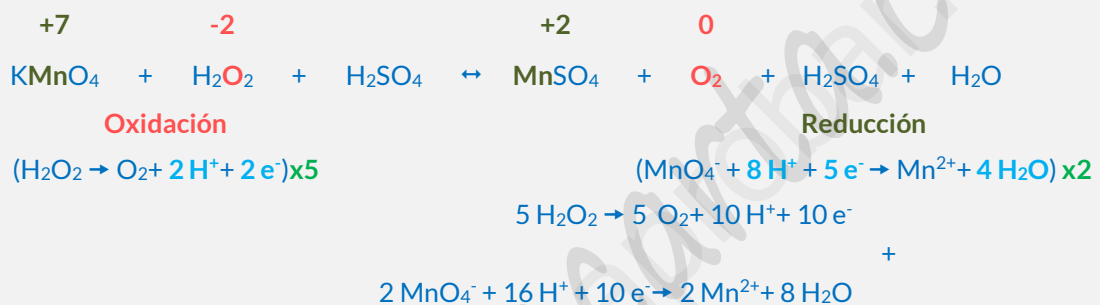


Opción B

1.- Para conocer la concentración de una disolución de agua oxigenada, realizamos una valoración redox que puede resumirse en la siguiente reacción:

Permanganato potásico (tetraoxomanganato (VII) de potasio) + agua oxigenada (dióxido de hidrógeno) + ácido sulfúrico (ác. tetraoxosulfúrico (VI)) \leftrightarrow sulfato manganeso (tetraoxosulfato (VI) de manganeso) + oxígeno molecular + sulfato potásico (tetraoxosulfato (VI) de dipotasio) y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- Para la valoración de 10 ml de la muestra de agua oxigenada gastamos 50 ml de disolución 0,02 M de permanganato. Calcula la concentración de la disolución de agua oxigenada.



Ecuación Iónica



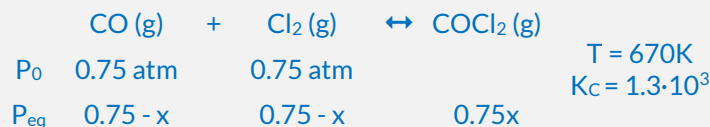
Ecuación Molecular



$$0.05 \text{ L KMnO}_4 \cdot \frac{0.02 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L KMnO}_4} \cdot \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2 \rightarrow M = \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \text{ L}} = 0.25 \text{ M}$$

2.- El fosgeno puede prepararse por reacción directa del monóxido de carbono y el cloro según la reacción: CO (g) + Cl₂ (g) \leftrightarrow COCl₂ (g). Sabiendo que a 670 K la constante K_C vale 1,3 · 10³, calcula:

- La constante de equilibrio K_P, a esa temperatura.
- Las presiones parciales de todos los gases en equilibrio si las presiones parciales iniciales de cada uno de los dos reactivos, CO y Cl₂, son 0,75 atm.



$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1.3 \cdot 10^3 \cdot (0.082 \cdot 670)^{-1} \rightarrow K_P = 23.66$$

$$K_P = \frac{[P_{\text{COCl}_2}]_{\text{eq}}}{[P_{\text{CO}}]_{\text{eq}} \cdot [P_{\text{Cl}_2}]_{\text{eq}}} \rightarrow 23.66 = \frac{0.75x}{(0.75 - x)^2} \rightarrow \begin{cases} x_1 = 0.92 \\ x_2 = 0.61 \end{cases}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = [\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = 0.14 \text{ atm}$$

$$[\text{COCl}_2]_{\text{eq}} = 0.4575 \text{ atm}$$



3.- Describe la geometría molecular del NH_3 mediante orbitales híbridos, señalando los orbitales implicados en enlaces sigma y el que está ocupado por un par electrónico solitario. Explica la polaridad de sus enlaces y si la molécula es polar.

H: $1s^1$

N: $2s^2 2p^3$: por combinación lineal de su orbital 2s con los tres orbitales 2p, produce **cuatro** orbitales híbridos sp^3 , uniéndose tres de ellos con el orbital 1s de tres hidrógenos para formar la molécula NH_3 , en la que el solapamiento de los orbitales 1s de los hidrógenos con tres orbitales híbridos sp^3 dan lugar a **tres enlaces σ** , mientras que en el orbital híbrido sp^3 que queda, se sitúa el par de electrones no compartidos del nitrógeno.

Es una molécula en la que el átomo central utiliza orbitales híbridos y posee un par de electrones no compartidos, por lo que, según la TREC, su geometría es **piramidal trigonal**, con los átomos de hidrógenos situados en los vértices del triángulo de la base y el par de electrones no compartidos en el vértice de la pirámide.



Debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos N y H, los enlaces N-H se encuentran polarizados, con el polo parcial positivo (δ^+) sobre el átomo de hidrógeno y el parcial negativo (δ^-) sobre el nitrógeno. Por esta razón y debido a la geometría de la molécula, ésta presenta un momento dipolar resultante suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, que se dirigen hacia el átomo de nitrógeno y, por ello, la molécula es **polar**.

4.- Clasifica de menor a mayor pH las disoluciones acuosas de igual concentración que se pueden obtener con NH_3 , HNO_3 , KOH y NH_4NO_3 . Razona tu respuesta escribiendo las correspondientes reacciones de equilibrio.

El amoníaco es una base débil, por lo que su pH será ligeramente básico:



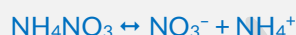
El ácido nítrico es un ácido fuerte, por lo que se encuentra totalmente dissociado, por lo que su pH será muy ácido:



El hidróxido de potasio es una base fuerte, estando totalmente dissociada y siendo su pH muy básico:



El nitrato amónico es una sal, cuyo equilibrio de disociación es:



El nitrato es la base débil conjugada del ácido nítrico, por lo que no sufre hidrólisis, no contribuyendo al pH de la disolución. Sin embargo, el amonio es el ácido fuerte conjugado del amoníaco, por lo que sufre hidrólisis, resultando el pH ligeramente ácido:



Por tanto, el orden de menor a mayor pH de las disoluciones (de más ácido a más básico):



5.- En la segunda fila de la siguiente tabla se enuncia, desordenadamente, una característica relacionada con un polímero de la primera. Establece la relación oportuna entre cada polímero y su característica.

PVC (cloruro de polivinilo)	Polietileno	Poliestireno	Nailon-6,6 (poliamida)
Fenileno (estireno)	Cloroeteno	Condensación	Bolsas

- PVC \rightarrow Cloroeteno
- Polietileno \rightarrow bolsas
- Poliestireno \rightarrow Fenileno
- Nailon-6,6 \rightarrow condensación