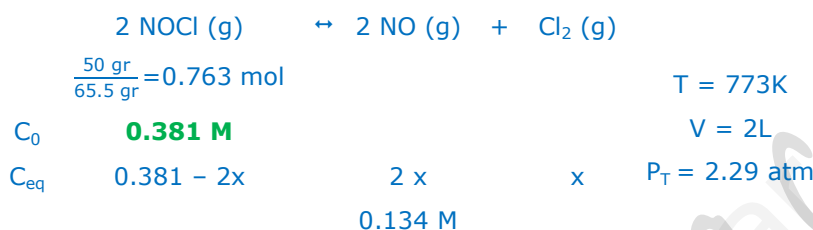


**Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Septiembre 2.013****Opción A**

1.- El cloruro de nitrosilo es un gas utilizado en la síntesis de productos farmacéuticos. Se descompone a altas temperaturas según el equilibrio $2 \text{NOCl (g)} \leftrightarrow 2 \text{NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$. En un recipiente de 2 litros se introducen 50 g de cloruro de nitrosilo y se calienta a 500°C hasta alcanzar el equilibrio. Si la concentración de monóxido de nitrógeno en el equilibrio es $0,134 \text{ M}$, calcula:

- El grado de disociación del NOCl.
- Las constantes de equilibrio K_C y K_P .
- La presión total.

Datos: Masas atómicas: N = 14; O = 16; Cl = 35,5.



$$2x = 0,134 \rightarrow x = \mathbf{0,067 \text{ M}}$$

$$\alpha = \frac{\text{reaccionado}}{\text{inicial}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 0,067}{0,381} \cdot 100 \rightarrow \alpha = \mathbf{35,17 \%}$$

$$[\text{NOCl}]_{\text{eq}} = 0,247 \text{ M}$$

$$[\text{NO}]_{\text{eq}} = 0,134 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = 0,067 \text{ M}$$

$$K_C = \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NOCl}]_{\text{eq}}^2} = \frac{0,134^2 \cdot 0,067}{0,247^2} \rightarrow K_C = \mathbf{1,97 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1,97 \cdot 10^{-2} \cdot (0,082 \cdot 773)^1 \rightarrow K_P = \mathbf{1,24}$$



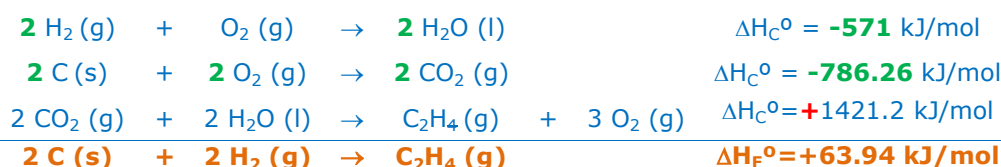
$$n_T = \mathbf{0,896} \rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,896 \cdot 0,082 \cdot 773}{2} \rightarrow P_T = \mathbf{28,39 \text{ atm}}$$

2.- Sabiendo que, a 298 K y 1 atm , las entalpías de combustión del hidrógeno, carbono y eteno son, respectivamente, $-285,5 \text{ kJ/mol}$, $-393,13 \text{ kJ/mol}$ y $-1421,2 \text{ kJ/mol}$.

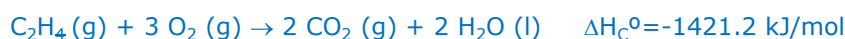
- Escribe las reacciones correspondientes a las combustiones citadas.
- Calcula la entalpía de formación del eteno.
- Calcula la energía que se desprenderá, en las condiciones de presión y temperatura anteriores, al obtener 40 L de CO_2 mediante combustión del eteno.



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



La energía que se desprenderá al quemar 40L de CO₂ será:



$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 40}{0.082 \cdot 298} \rightarrow n = 1.636 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-1421.2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol CO}_2} = -1163.20 \text{ kJ}$$

3.- Tres elementos A, B y C tienen números atómicos 19, 35 y 54, respectivamente. Indica razonadamente:

- Las configuraciones electrónicas de cada elemento.
- El grupo y el periodo al que pertenecen.
- Cuál posee mayor afinidad electrónica.
- Cuál posee menor potencial de ionización.

- A (Z=19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 B (Z=35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
 C (Z=54): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^10 4p^6 5s^2 4d^10 5p^6$

- A: **periodo 4 grupo 1** (alcalinos): potasio.
 B: **periodo 4 grupo 17** (halógenos): bromo.
 C: **periodo 5 grupo 18** (gases nobles): xenón.

- La afinidad electrónica es la variación de energía que se produce en la adición de un electrón al átomo en estado fundamental y en fase gaseosa para formar el anión correspondiente. Es una propiedad periódica que aumenta al disminuir el periodo (átomos de periodos inferiores son más pequeños y atraerán con más fuerza al nuevo electrón incorporado, siendo el proceso más favorable para estos átomos pequeños) y al aumentar de grupo dentro de un mismo periodo (debido al aumento de la carga nuclear efectiva, la nube electrónica se contrae, es decir, cuanto más a la derecha del periodo, más cerca del núcleo se hallará el nuevo electrón incorporado, por lo que se verá atraído con más fuerza).

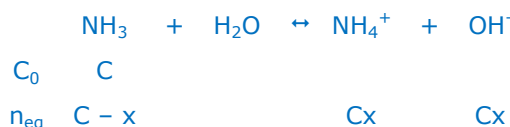
Por tanto, de los tres elementos (K, Br, Xe) el situado en la tabla periódica más hacia arriba y hacia la derecha es el **Bromo**, por tanto, es el que tendrá mayor afinidad electrónica, originando el anión bromuro (**Br⁻**).

- El potencial de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo aislado en fase gaseosa en su estado fundamental y obtener un ion monopositivo gaseoso en su estado fundamental. Potenciales de ionización pequeños indican una fácil eliminación de electrones y por consiguiente una fácil formación de iones positivos. El potencial de ionización también es una propiedad periódica que aumenta al disminuir el periodo (al ser los átomos cada vez más pequeños los electrones están más retenidos por lo que será más difícil el arrancar uno de ellos) y al aumentar de grupo dentro de un mismo periodo (al ser cada vez mayor el número de protones del núcleo, la fuerza de atracción núcleo-electrón es también cada vez mayor, con lo que la energía necesaria para arrancar un electrón irá aumentando).

Por tanto, de los tres elementos, al igual que en el caso anterior, el que tiene mayor potencial de ionización es el **Bromo**, formando en este caso el catión monopositivo **Br⁺**.

4.- Razona si los siguientes enunciados relativos a una disolución acuosa de amoníaco son verdaderos o falsos:

- La concentración de iones NH₄⁺ será mucho menor que la de iones OH⁻.
- La concentración de iones H₃O⁺ es menor que 10⁻⁷ M.



- Falsa**, como puede verse, en el equilibrio la concentración iones amonio es igual a la concentración de iones hidroxilo.
- Verdadera**, en una disolución básica la $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, como se desprende de la expresión del producto iónico del agua, donde: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

5.- Dados los electrodos Cd²⁺/Cd, Al³⁺/Al y Cu²⁺/Cu cuyos potenciales normales de reducción son -0,403 V; -1,66 V y 0,52 V, explica si podrá formarse alguna pila en la que el electrodo Cu²⁺/Cu actúe como ánodo.



Para que el par Cu^{2+}/Cu con un $E^0=0.52\text{V}$, actúe como ánodo (se oxide), el otro par ha de tener un potencial de reducción estándar mayor. De tal manera, que el otro par fuera el cátodo y por tanto, se redujera al captar los 2 electrones que pierde el Cu.

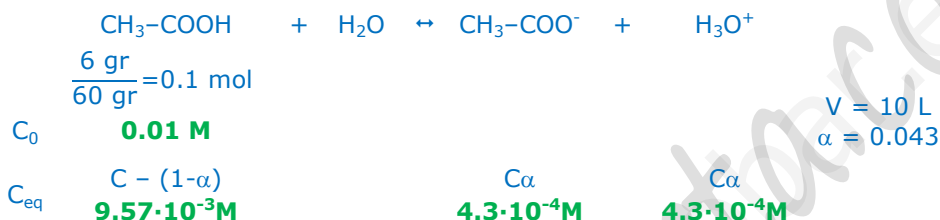
De los dos pares posibles, ninguno de los tiene un E^0 mayor, ya que ambos son negativos. Por tanto, **no se podría formar** jamás una pila en la que el Cu actúe como ánodo.

Opción B

1.- A 298 K disolvemos 6 g de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) en agua suficiente para tener 10 litros de disolución. Sabiendo que el ácido se encuentra ionizado en un 4,3 %, calcula:

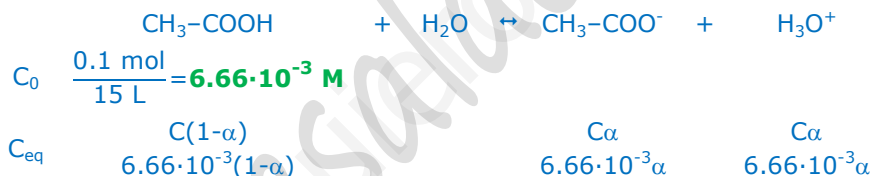
- a) La concentración de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio.
- b) El valor de la constante K_a del ácido acético.
- c) El pH de la disolución resultante de añadir 5 litros de agua a la disolución anterior.

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1.



$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 9.57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

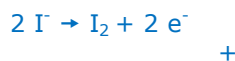
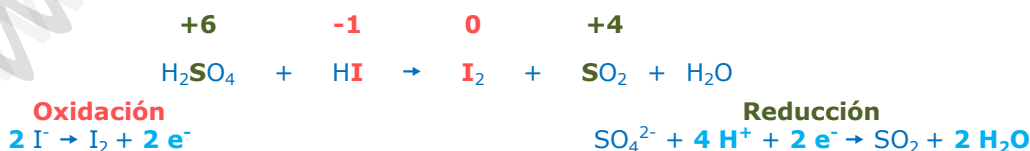
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{(4.3 \cdot 10^{-4})^2}{9.57 \cdot 10^{-3}} \rightarrow K_a = 1.93 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}} \rightarrow 1.93 \cdot 10^{-5} = \frac{(6.66 \cdot 10^{-3}\alpha)^2}{6.66 \cdot 10^{-3}(1-\alpha)} \rightarrow \{\alpha = -0.055 \rightarrow \alpha = 0.052\} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.48 \cdot 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 3.45$$

2.- El ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) reacciona con el yoduro de hidrógeno para dar yodo molecular, dióxido de azufre y agua.

- a) Ajusta la ecuación iónica y la molecular por el método del ion-electrón.
- b) Calcula el rendimiento de la reacción si se obtienen 250 mL de dióxido de azufre, medidos a 20°C y 0,95 atm, a partir de la reacción de 200 ml de ácido sulfúrico 0,2 M con un exceso de yoduro de hidrógeno.



$$\text{real} \rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0.95 \cdot 0.25\text{L}}{0.082 \cdot 293} \rightarrow n = 9.88 \cdot 10^{-3} \text{ moles SO}_2 \text{ reales}$$

$$\text{teórico} \rightarrow 0.2 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{0.2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0.04 \text{ moles SO}_2 \text{ teóricos}$$

$$\eta = \frac{\text{real}}{\text{teórico}} \cdot 100 = \frac{9.88 \cdot 10^{-3}}{0.04} \cdot 100 \rightarrow \eta = 24.7\%$$

3.- Sean los elementos con números atómicos 11 y 17. Indica razonadamente:

- De qué elementos se trata y su configuración electrónica.
- Los iones más probables que formará cada uno de ellos y si éstos tendrán mayor o menor radio atómico que los correspondientes átomos neutros.
- El tipo de enlace que tendrán los compuestos formados por cada uno de estos elementos y el azufre.

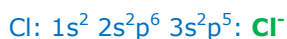
- A (Z=11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; periodo 3 grupo 1 (alcalinos): **Sodio**.
B (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; periodo 3 grupo 17 (halógenos): **Cloro**.

- El átomo de sodio tiene tendencia a ceder el electrón $3s^1$ para así conseguir la configuración electrónica más estable ($2s^2 2p^6$). Por tanto, el ión más probable que formará es el catión monopositivo **Na⁺**. Tanto el átomo neutro como el catión poseen el mismo número de protones en el núcleo, sin embargo, el catión posee un electrón menos y un nivel energético menos ocupado, por tanto, la fuerza de atracción núcleo-electrón, es mayor en el **catión**, teniendo un **radio menor**.

El átomo de cloro tiene tendencia a captar un electrón para conseguir la estructura de gas noble ($3s^2 3p^6$). Por tanto, el ión más probable que formará es el anión cloruro, **Cl⁻**. En cuanto al radio podemos decir que el **anión** tendrá un **radio mayor**, ya que a igualdad de carga nuclear positiva, el anión posee un electrón más, por lo que la fuerza de atracción núcleo-electrón será menor en éste último, estando menos contraído.

- S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Este átomo puede conseguir la configuración de gas noble de varias formas, dependiendo de con quien se combine:
 - Cuando se une a un elemento más electropositivo como el sodio (Na^+), el azufre actúa como un elemento electronegativo o no metal (S^{2-}) y acepta dos electrones de dos átomos de sodio, se forman **dos enlaces iónicos sencillos**, originándose el sulfuro de sodio: **Na₂S**.
 - Cuando se une a un elemento más electronegativo que él como es el cloro (Cl^-), el azufre actúa como un elemento electropositivo o semimetal (S^{2+} , S^{4+} , S^{6+}). En este caso se comparten dos, cuatro o seis pares de electrones entre el azufre y dos, cuatro o seis átomos de cloro, respectivamente. Es decir, se forman **dos, cuatro o seis enlaces covalentes**, formándose los respectivos cloruros de azufre: **SCl₂, SCl₄, SCl₆**.

4.- Ordena de mayor a menor, justificándolo, la temperatura de fusión de los compuestos que formaría el cloro cuando se combina con cada uno de los siguientes elementos: magnesio, calcio y bario.



- Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$: **Mg²⁺**: cuando el cloro se combina con el magnesio se forma el cloruro de magnesio (**MgCl₂**), compuesto iónico.
- Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$: **Ca²⁺**: cuando el cloro se combina con el calcio se forma el cloruro de calcio (**CaCl₂**), compuesto iónico.
- Ba: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$: **Ba²⁺**: cuando el cloro se combina con el bario se forma el cloruro de bario (**BaCl₂**), compuesto iónico.

Los tres compuestos forman redes iónicas, por lo que la temperatura de fusión dependerá de la energía reticular de cada red. Ésta es la energía que se necesita para poder separar de manera completa un mol de un compuesto de tipo iónico en sus respectivos iones gaseosos, sigue la ley de Coulomb:

$$F = K \cdot \frac{Q \cdot q}{R^2}$$

Es decir cuanto mayor sea la carga y menor el tamaño de los iones, mayor será la energía reticular y, por tanto, altos valores de punto de fusión.

Entre los tres compuestos los iones poseen la misma carga, sin embargo, el tamaño de los cationes varía según: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$; por tanto, de mayor a menor temperatura de fusión: **MgCl₂ > CaCl₂ > BaCl₂**.



5.- Justifica el signo (positivo o negativo) de la variación de entropía y de entalpía de una reacción química sabiendo que esta se produce espontáneamente a temperaturas elevadas, pero que no lo hace a baja temperatura.

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor negativo de su energía libre de Gibbs, que sigue la expresión: $\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$.

Si ha de cumplirse que $\Delta G < 0$ para que la reacción sea espontánea a altas temperaturas, se deduce que el $(T \cdot \Delta S)$ ha de ser mayor que el ΔH , lo que se cumple para $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow \uparrow T \rightarrow \Delta G < 0$$

Si ha de cumplirse que $\Delta G > 0$ para que la reacción no sea espontánea a bajas temperaturas, se deduce que el $(T \cdot \Delta S)$ ha de ser menor que el ΔH , lo que se cumple para $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow \downarrow T \rightarrow \Delta G < 0$$

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, la reacción no sería espontánea, independientemente de la temperatura.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot (-\Delta S) = \Delta H + T \cdot \Delta S \rightarrow \Delta G > 0$$

Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, el término $T \cdot (-\Delta S)$ se sumaría a ΔH y resultaría que $\Delta G > 0$ a altas temperaturas, no siendo la reacción espontánea.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = (-\Delta H) - T \cdot (-\Delta S) = (-\Delta H) + T \cdot \Delta S \rightarrow \uparrow T \rightarrow \Delta G > 0$$

Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea, independientemente de la temperatura.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \Delta G = (-\Delta H) - T \cdot \Delta S = (-\Delta H) - T \cdot \Delta S \rightarrow \Delta G < 0$$

Luego, para que se cumpla lo expuesto en el enunciado, **tanto la variación de entalpía como la de entropía han de ser positiva.**