Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Junio 2.014

Opción A

1.- El ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) reacciona con el cobre para dar sulfato de cobre (II) (tetraoxosulfato (VI) de cobre (II)), dióxido de azufre y agua.

a) Ajusta esta reacción por el método del ionelectrón.
b) Calcula la masa de sulfato de cobre (II) que se puede obtener cuando 2 mL de ácido sulfúrico del 96% de riqueza en masa y densidad 1,84 g/mL reaccionan con 1,27 g de cobre.

Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5.

$$\overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{0}{Cu} \rightarrow \overset{+2}{CuSO_4} + \overset{+4}{SO_2} + H_2O$$

Oxidación
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

Reducción
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$
$$+$$
$$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O$$

Ecuación Iónica $\quad Cu + SO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2\,H_2O$

Ecuación Molecular $\quad 2\,H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$

$$2\,H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

2mL
96%
1.84gr/ml

1.27gr
0.02 mol Cu

$$2\text{ ml } H_2SO_4 \cdot \frac{1.84\text{ gr } H_2SO_4}{1\text{ ml}} \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1\text{ mol } H_2SO_4}{98\text{ gr } H_2SO_4} = \mathbf{0.036\ mol\ H_2SO_4}$$

Para saber cuál es el limitante, calculamos los moles de $CuSO_4$ que se formarán en ambos casos:

$$0.02\text{ mol Cu} \cdot \frac{1\text{ mol } CuSO_4}{1\text{ ml Cu}} = \mathbf{0.02\ mol\ CuSO_4}$$

$$0.03624\text{ mol } H_2SO_4 \cdot \frac{1\text{ mol } CuSO_4}{2\text{ mol } H_2SO_4} = \mathbf{0.018\ mol\ CuSO_4}$$

Por tanto, el reactivo limitante es el ácido sulfúrico, obteniéndose:

$$0.018\text{ mol } CuSO_4 \cdot \frac{159.5\text{ gr } CuSO_4}{1\text{ mol } CuSO_4} = \mathbf{2.874\ gr\ CuSO_4}$$

2.- En el equilibrio de disociación catalítica del etano a 900 K, este se encuentra disociado en un 23% cuando la presión total de equilibrio es 0,75 atm. Si el equilibrio que se establece es: $C_2H_6\,(g) \leftrightarrow C_2H_4\,(g) + H_2\,(g)$, calcula:

a) Las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio.
b) Las constantes K_P y K_C.
c) Las concentraciones molares de eteno e hidrógeno en el equilibrio.

	C_2H_6 (g)	↔	C_2H_4 (g)	+	H_2 (g)	T = 900K
P_{Po}	p					$\alpha = 0.23$
$P_{P.eq}$	$p(1-\alpha)$		$p\alpha$		$p\alpha$	$P_T = 0.75$ atm

$$P_T = p(1-\alpha) + p\alpha + p\alpha \rightarrow 0.75 = 0.77p + 0.23\,p + 0.23p \rightarrow \mathbf{p = 0.609\ atm}$$

$\mathbf{P_{C2H6} = 0.468\ atm}$ $\quad$ $\mathbf{P_{C2H4} = 0.14\ atm}$ $\quad$ $\mathbf{P_{H2} = 0.14\ atm}$

$$K_P = \frac{P_{C2H4eq} \cdot P_{H2eq}}{P_{C2H6eq}} = \frac{0.14^2}{0.468} \rightarrow \mathbf{K_P = 4.19 \cdot 10^{-2}}$$

www.clasesalacarta.com

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = \frac{K_P}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{4.19 \cdot 10^{-2}}{(0.082 \cdot 900)^1} \rightarrow \mathbf{K_C = 5.68 \cdot 10^{-4}}$$

	C_2H_6 (g)	↔	C_2H_4 (g)	+	H_2 (g)
C_{eq}	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

$$K_C = \frac{[C_2H_4]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}}{[C_2H_6]_{eq}} \rightarrow 5.68 \cdot 10^{-4} = \frac{C\alpha^2}{C(1-\alpha)} \rightarrow 5.68 \cdot 10^{-4} = \frac{5.29 \cdot 10^{-2} C^2}{0.77C} \rightarrow \mathbf{C = 8.26 \cdot 10^{-3}}$$

$$\mathbf{[C_2H_4]_{eq} = [H_2]_{eq} = 1.9 \cdot 10^{-3}\ M}$$

3.- Justifica la verdad o falsedad de los siguientes enunciados:

a) Los iones F^- y O^{2-} son isoelectrónicos.
b) El ion S^{2-} tiene menor radio que el átomo de azufre.
c) Los átomos de ^{13}C y ^{12}C tienen el mismo número de neutrones.
d) Un electrón de un orbital 3s puede tener como números cuánticos (3, 0, 0, ½).

a) **Verdadera**.
El átomo neutro de flúor, al estar en el periodo dos y grupo 17, tiene como configuración electrónica: $1s^2\ 2s^2p^5$, cuando se forma el anión fluoruro el F capta un electrón, por tanto, F^-: $1s^2\ 2s^2p^6$, es decir, posee 10 electrones.
En el caso del oxígeno (periodo 2 grupo 16), su configuración electrónica es $1s^2\ 2s^2p^4$, cuando capta dos electrones se forma el anión O^{2-}: $1s^2\ 2s^2p^6$, es decir, también posee 10 electrones.

b) **Falsa**.
Tanto el anión S^{2-} como su átomo neutro, S, poseen la misma carga nuclear positiva (protones), mientras que el anión S^{2-} posee dos electrones más en la corteza que el átomo neutro. Por tanto, la fuerza atractiva núcleo-corteza será mayor en el átomo neutro (al tener menor número de electrones e igual número de protones), lo que le provoca mayor contracción de su volumen y, por tanto, un menor radio atómico.

c) **Falsa**.
Los átomos de ^{13}C y ^{12}C son isótopos, es decir, átomos de un mismo elementos que únicamente se diferencian en su número másico, es decir, en el número de neutrones (o lo que es lo mismo, en su masa).

d) **Verdadera**.
Un electrón que esté situado en el orbital 3s, tiene:
- n = 3
- l puede tomar los valores de 0, 1 y 2, al ser un orbital s, le corresponderá l = 0.
- m = 0.
- s = ±½.

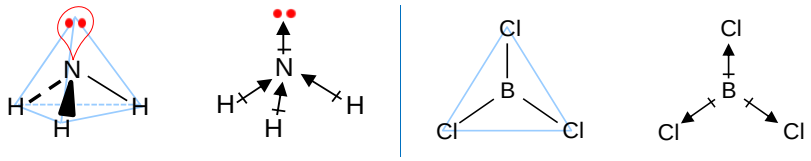
Por tanto, las dos posibles combinaciones para un electrón situado en el orbital 3s son: (3, 0, 0, +½) y (3, 0, 0, -½).

4.- Justifica por qué la molécula de NH_3 es polar mientras que la de BCl_3 no lo es.

Los átomos que forman el amoniaco (NH_3) poseen diferente electronegatividad, por tanto, los enlaces estarán polarizados, es decir, existirá en cada uno de ellos un momento dipolar ($\vec{\mu}$) estando desplazada la nube electrónica hacia el átomo más electronegativo, en este caso el nitrógeno. Además, el átomo central de nitrógeno posee un par de electrones desapareados. Por otro lado, el NH_3 tiene geometría piramidal: el N ($2s^22p^3$) necesita tres direcciones para formar enlace con el hidrógeno y una para alojar un par de electrones libres. Por tanto, el sumatorio de los momentos dipolares será distinto de cero, siendo el resultado una molécula polar.

En el caso del tricloruro de boro (BCl_3), aunque sus enlaces también están polarizados, la molécula es apolar debido a que el $\vec{\mu}$ resultante es nulo, ya que la geometría de la molécula es simétrica, concretamente triangular plana: B ($2s^22p^1$) solo necesita tres direcciones de enlace para alojar los tres pares de electrones de enlace que comparte con los tres átomos de cloro, debido a que en su configuración electrónica tiene disponibles tres electrones para formar enlace, y al formar los tres enlaces con el cloro no le sobra ninguno.

$\sum \vec{\mu} \neq 0$ $\qquad$ $\sum \vec{\mu} = 0$



5.- En un laboratorio aparece un frasco sin etiqueta que contiene una sal. Existe la duda de si se trata de acetato de potasio o de cloruro de amonio. Razona de qué sal se trata si al disolverla en agua se obtiene una disolución cuyo pH es 8,1.

El acetato de potasio es una sal que en disolución se disocia según: $CH_3COOK \leftrightarrow CH_3COO^- + K^+$. El ión acetato ($CH_3COO^-$) es la base fuerte conjugada del ácido débil acético (CH_3COOH), en cambio el catión potasio es un ácido débil conjugado de la base

www.clasesalacarta.com

fuerte hidróxido de potasio (KOH). Es decir, el único que sufre hidrólisis es el acetato, según el equilibrio: $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$, por tanto, la $[OH^-] > [H_3O^+]$, siendo el **pH** resultante **básico**.

En el caso del cloruro de amonio, también es una sal que se disocia según: $NH_4Cl \leftrightarrow NH_4^+ + Cl^-$. El ión amonio ($NH_4^+$) es el ácido fuerte conjugado de la base débil amoniaco (NH_3), en cambio el anión cloruro es una base débil conjugada del ácido fuerte ácido clorhídrico (HCl). Es decir, el único que sufre hidrólisis es el amonio, según el equilibrio: $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$, por tanto, la $[H_3O^+] > [OH^-]$, siendo el **pH** resultante **ácido**.

Es decir, podemos afirmar con seguridad que el frasco pertenece a la sal **acetato de potasio**.

Opción B

1.- El amoniaco se disuelve en agua de acuerdo con el siguiente equilibrio: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. Se tiene una disolución de amoniaco en la que éste se encuentra ionizado en un 5%. Calcula:

a) La concentración inicial de amoniaco.
b) La concentración de todas las especies en el equilibrio.
c) El pH de la disolución.

Datos: Constante de basicidad del amoniaco: Kb = $1{,}8\cdot10^{-5}$.

	NH_3	+ H_2O	↔ NH_4^+	+ OH^-	
C_o	C				$\alpha = 0.05$
C_{eq}	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$	$C\alpha$	$K_b = 1.8\cdot10^{-5}$

$$K_a = \frac{[NH_4^+]_{eq}\cdot[OH^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}} = \frac{(C\alpha)^2}{C\,(1-\alpha)} \rightarrow 1.8\cdot10^{-5} = \frac{2.5\cdot10^{-3}C}{(1-0.05)} \rightarrow \mathbf{C = 6.84\cdot10^{-3}\ M}$$

$$\mathbf{[NH_3]_{eq} = 6.49\cdot10^{-3}\ M}$$

$$\mathbf{[NH_4^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 3.42\cdot10^{-4}\ M}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[3.42\cdot10^{-4}] = 3.46 \rightarrow pH = 14 - pOH \rightarrow pH = 10.53$$

2.- Sabiendo que las entalpías estándar de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son -393,3 y -285,8 kJ/mol, respectivamente, y que el calor de combustión del ácido acético líquido (ácido etanoico), a 25°C, es -874 kJ/mol:

a) Escribe las reacciones correspondientes a los procesos citados y la de formación del ácido acético líquido.
b) Calcula la entalpía estándar de formación del ácido acético líquido.
c) Calcula la energía que se desprenderá al obtener 25 litros de CO_2, medidos a 740 mm de Hg de presión y 25ºC, mediante la combustión del ácido acético líquido.

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

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

$$CH_3COOH\,(l) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \quad \Delta H_C^o = -874\ kJ/mol$$

Para calcular la entalpía estándar de formación del ácido acético líquido, empleamos la Ley de Hess:

$$\mathbf{2}\,C\,(s) + \mathbf{2}\,O_2\,(g) \rightarrow \mathbf{2}\,CO_2\,(g) \quad \Delta H_F^o = \mathbf{-786.6}\ kJ/mol$$

$$\mathbf{2}\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow \mathbf{2}\,H_2O\,(l) \quad \Delta H_F^o = \mathbf{-571.6}\ kJ/mol$$

$$2\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow CH_3COOH\,(l) + 2\,O_2\,(g) \quad \Delta H_C^o = \mathbf{+}874\ kJ/mol$$

$$\mathbf{2\,C\,(s) + 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow CH_3COOH\,(l) \quad \Delta H_F^o = -484.2\ kJ/mol}$$

$$CH_3COOH\,(l) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow 2\,CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \quad \Delta H_C^o = -874\ kJ/mol$$

$$n = \frac{P\cdot V}{R\cdot T} = \frac{740/760\cdot 25}{0.082\cdot 298} = 0.99\ mol\ CO_2 \cdot \frac{-874\ kJ}{2\ mol\ CO_2} = \mathbf{-435.32\ kJ}$$

3.- Sean los siguientes compuestos químicos: BaF_2, CH_4, H_2O.

a) Indica razonadamente el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos.
b) Ordena los citados compuestos, justificándolo, de menor a mayor temperatura de fusión.
c) Explica cuál de los dos primeros compuestos, al disolverlo en agua, conduce la electricidad.
d) Justifica si alguno de los dos primeros compuestos es insoluble en agua.

a) **BaF_2**: el Ba ($6s^2$) necesita ceder dos electrones para conseguir la configuración estable de gas noble (Xe), por su parte, el F ($2s^2p^5$) necesita captar un electrón y así conseguir la configuración de gas noble (Ne). Por tanto, al unirse, el Ba cederá dos electrones, uno a cada flúor, es decir, se forman **2 enlaces iónicos**.
CH_4: el C ($2s^2p^2$) necesita compartir cuatro electrones para conseguir la configuración estable de gas noble (Ne), por su parte, el H ($1s^1$) necesita compartir un electrón y así conseguir la configuración de gas noble (He). Por tanto, al unirse, el C compartirá cuatro electrones, uno con cada hidrógeno, es decir, se forman **4 enlaces covalentes**.

www.clasesalacarta.com

H_2O: el O ($2s^2p^4$) necesita dos electrones más para conseguir la configuración estable de gas noble (Ne), por su parte, el H ($1s^1$) sólo puede compartir un electrón para poder conseguir la configuración de gas noble (He). Por tanto, al unirse, el O compartirá dos electrones, uno con cada hidrógeno, es decir, se forman **2 enlaces covalentes**.

b) En el **CH_4**, sus moléculas se unen entre sí mediante débiles fuerzas de Van der Waals, por lo que, su punto de fusión es extremadamente bajo. En el **H_2O** sus moléculas se unen unas a otras mediante puentes de hidrógeno, necesitándose aplicar más energía para pasarlas al estado líquido. El **BaF_2** es un compuesto iónico en el que las intensas fuerzas atractivas entre sus iones, proporciona una gran estabilidad térmica al cristal, siendo muy elevado su punto de fusión. Por tanto, el orden de menor a mayor punto de ebullición es: **$CH_4 < H_2O < BaF_2$**.

c) El **CH_4** es un compuesto covalente y apolar que al no poseer cargas eléctricas en su molécula, no es conductor de la corriente eléctrica. Sin embargo, el **BaF_2** es un compuesto iónico y como tal es un buen conductor de la corriente eléctrica en estado acuoso, ya que forma una red soluble en agua y disolventes polares, disociándose en sus dos iones constituyentes, el Ba^{2+} y el F^-, conduciendo la corriente eléctrica por el movimiento iónico. Por tanto, de los dos, el único que en disolución conduce la corriente eléctrica es el **BaF_2**.

d) Como se ha dicho en el apartado anterior, el único que es insoluble en agua es el **CH_4**, ya que a pesar de tener los enlaces polarizados debido a la diferencia de electronegatividad que existe entre sus átomos, el momento dipolar resultante es nulo, ya que posee simetría tetraédrica que es totalmente simétrica.

4.- Sea la siguiente reacción electroquímica espontánea a 25ºC: $2\ Ag^+ + Cd \leftrightarrow 2\ Ag + Cd^{2+}$

a) Escribe la notación de la pila representada en la ecuación.
b) Indica cuál es el electrodo con el valor mayor de Eº.

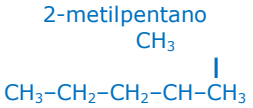
Como puede verse en la reacción, la plata se reduce y el cadmio se oxida, por tanto, la plata constituye el cátodo y el cadmio el ánodo:

$$\mathbf{(-)\ Cd\,(s)\,|Cd^{2+}\,(aq)\,\|\,Ag^+(aq)\,|Ag\,(s)\ (+)}$$

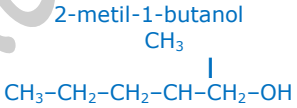
En una reacción de oxidación-reducción, el par que actúa como oxidante (se reduce) es el que tiene el potencial de reducción estándar mayor. Por tanto, el electrodo con mayor Eº será **cátodo**: $2\ Ag^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag$

5.- Formula los compuestos 2-metilpentano y 2-metil-1-butanol y razona su solubilidad en agua.

2-metilpentano



2-metil-1-butanol



El 2-metilpentano es un compuesto orgánico, concretamente un alcano, formado por enlaces C–H prácticamente apolares y es insoluble en agua y en disolventes polares.

Por el contrario, el **2-metil-1-butanol** es un compuesto orgánico, un alcohol primario, donde se forman puentes de hidrógeno gracias a su grupo hidroxilo (–OH), por tanto, será soluble en agua y en compuestos polares.

www.clasesalacarta.com