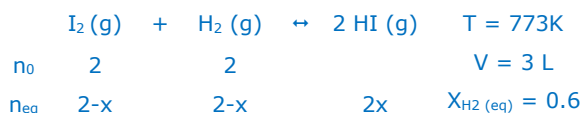


**Universidad de Castilla la Mancha – Selectividad – Junio 2016****Opción A**

**1.-** En un recipiente de 3 litros se introducen 2 moles de yodo gaseoso y 2 moles de hidrógeno gaseoso y se calienta a 500°C hasta alcanzar el siguiente equilibrio:  $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$ . En el equilibrio, la fracción molar del yoduro de hidrógeno es 0,6. Calcula:

- Las concentraciones de todos los compuestos en equilibrio.
- Los valores de  $K_c$  y  $K_p$ .
- La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio.



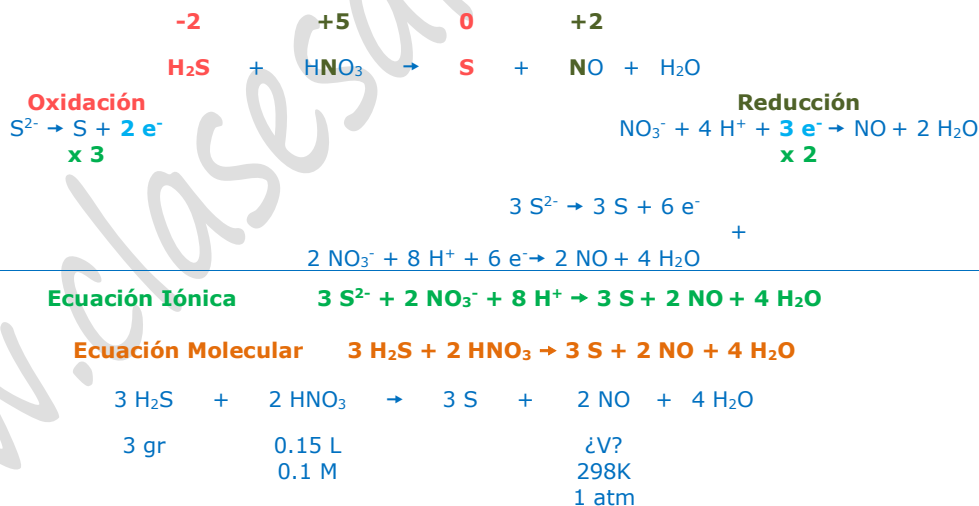
$$n_T = 2-x+2-x+2x \rightarrow n_T = 4 \text{ moles} \rightarrow \chi_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} \rightarrow 0.6 = \frac{2x}{4} \rightarrow x = 1.2 \text{ moles} \rightarrow \begin{cases} [I_2]_{eq} = 0.267 M \\ [H_2]_{eq} = 0.267 M \\ [HI]_{eq} = 0.8 M \end{cases}$$

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[I_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}} = \frac{0.8^2}{0.267^2} \rightarrow K_c = 8.97 \rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 8.97 \cdot (0.082 \cdot 773)^0 \rightarrow K_c = K_p \rightarrow K_p = 8.97$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4 \cdot 0.082 \cdot 773}{3} \rightarrow P_T = 84.51 \text{ atm}$$

**2.-** El sulfuro de hidrógeno reduce el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno), obteniéndose en la reacción azufre elemental (S), monóxido de nitrógeno y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y la molecular por el método del ion-electrón.
- Calcula el volumen de monóxido de nitrógeno medido a 25°C y 1 atm que se obtiene en la reacción de 3 g de sulfuro de hidrógeno y 150 mL de una disolución 0,1 M de ácido nítrico.



Para saber cuál es el limitante, calculamos los moles de NO que se formarían en ambos casos:

$$3 \text{ gr } H_2S \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2S}{34 \text{ gr } H_2S} \cdot \frac{2 \text{ mol } NO}{3 \text{ mol } H_2S} = 0.058 \text{ mol } NO$$

$$0.15 \text{ L } HNO_3 \cdot \frac{0.1 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol } NO}{2 \text{ mol } HNO_3} = 0.015 \text{ mol } NO$$

Por tanto, el **reactivo limitante** es el **ácido nítrico**, obteniéndose:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0.015 \cdot 0.082 \cdot 298}{1} = 0.366 \text{ L } NO$$

**3.-** Sean las moléculas de metano y amoníaco.

- Explica la hibridación de los átomos centrales de las dos moléculas e indica su geometría.
- Razona cuál de las dos sustancias será la más soluble en agua.

**CH<sub>4</sub>-**

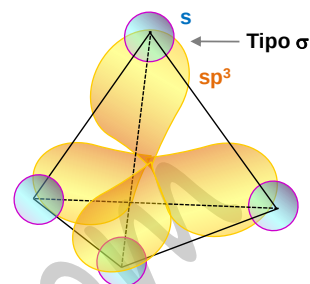
H: 1s<sup>1</sup>

C: 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>: este átomo necesita promocionar un electrón desde el orbital 2s al orbital 2p<sub>z</sub> para poder establecer los cuatro enlaces con los cuatro átomos de hidrógeno para formar la molécula de metano. Por lo tanto, su configuración electrónica pasa a ser 2s<sup>1</sup>2p<sup>3</sup>.

En la molécula de metano el carbono establece cuatro enlaces sencillos tipo sigma (σ), para ello hibrida su orbital 2s con los 3 orbitales 2p, originándose cuatro orbitales híbridos **sp<sup>3</sup>**.

El carbono, emplea los cuatro orbitales híbridos **sp<sup>3</sup>** para establecer un enlace covalente simple tipo σ con un orbital 1s de cada átomo de hidrógeno.

Según la Teoría de repulsión de los electrones de la capa de valencia (TREC), por la cual los electrones disponen lo más alejados posibles en el espacio debido a la repulsión de las cargas negativas, la geometría del metano es **tetraédrica**, con los átomos de hidrógeno en cada uno de los cuatro vértices del tetraedro y el átomo de C en el centro.



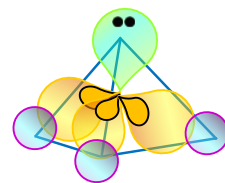
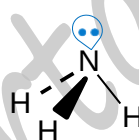
**NH<sub>3</sub>-**

H: 1s<sup>1</sup>

N: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>: mediante la combinación lineal del orbital 2s con los tres orbitales 2p, se originan **cuatro** orbitales híbridos **sp<sup>3</sup>**, uniéndose tres de ellos con los orbitales 1s de tres átomos de hidrógeno. El solapamiento de los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno con los tres orbitales híbridos **sp<sup>3</sup>** dan lugar a tres enlaces σ, mientras que en el orbital híbrido **sp<sup>3</sup>** que queda, se sitúa el par de electrones no compartidos del nitrógeno.

Según la TREC, la geometría de la molécula de amoníaco 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.



El metano posee enlaces polarizados debido a la diferencia de electronegatividad que existe entre el átomo de carbono y los de hidrógeno, sin embargo, al tener una geometría simétrica, el momento dipolar resultante es nulo, con lo que se trata de una molécula **apolar**.

El amoníaco también posee enlaces polarizados al tener distinta electronegatividad el átomo de nitrógeno y los de hidrógeno, además de tener un par de electrones desapareados en el átomo de nitrógeno. Por último, su geometría no es simétrica. Por tanto, es una molécula **polar**.

**4.-** Razona cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- Una reacción exotérmica con variación de entropía positiva es espontánea a cualquier temperatura.
- Cuando en una reacción  $\Delta S > 0$ , se puede afirmar definitivamente que el proceso es espontáneo.

A. **Verdadera**: si el  $\Delta H < 0$  y el  $\Delta S > 0$ , la variación de energía libre de Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$  a cualquier temperatura.

B. **Falsa**: cuando el  $\Delta S > 0$ , la variación de energía libre de Gibbs dependerá también del signo del  $\Delta H$ , ya que si se trata de una reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) siempre será espontánea, sin embargo, si la reacción es endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) sólo será espontánea a elevadas temperaturas.

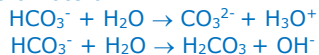
**5.-** Indica, escribiendo las correspondientes reacciones, cuales son los ácidos conjugados de las siguientes especies químicas: H<sub>2</sub>O y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

El H<sub>2</sub>O es una sustancia anfótera, es decir, puede actuar a la vez como ácido (cediendo protones) o como base (recibiendo protones):



El ácido conjugado será el ión oxonio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

El ión bicarbonato HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es también una sustancia anfótera:

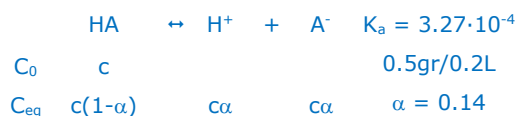


El ácido conjugado será el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

**Opción B**

**1.-** El ácido acetilsalicílico es el principio activo empleado en el medicamento aspirina. Se trata de un ácido monoprótico débil cuya constante de acidez vale  $3,27 \cdot 10^{-4}$  y que, a efectos del equilibrio, se puede representar como AH. Si en la disolución obtenida al disolver una pastilla de 500 mg de ácido acetilsalicílico en 200 mL de agua, el ácido se encuentra ionizado en un 14%, calcula:

- La concentración inicial del ácido en la disolución.
- El pH de la misma.
- La masa molecular del ácido acetilsalicílico.



$$K_c = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \rightarrow 3,27 \cdot 10^{-4} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{0,0196 c}{0,86} \rightarrow \mathbf{C = 0,0143 \text{ M}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log(0,002) \rightarrow \mathbf{\text{pH} = 2,69}$$

$$M = \frac{n_{\text{HA}}}{L_{\text{disolución}}} \rightarrow 0,0143 \text{ M} = \frac{0,5 \text{ gr}/\text{PM}}{0,2 \text{ L}} \rightarrow \mathbf{\text{PM} = 174,82 \text{ gr/mol}}$$

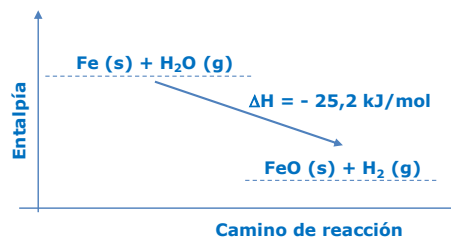
**2.-** Dada la reacción:  $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ .

- Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción y dibuja el diagrama entálpico.
- Justifica la espontaneidad o no de la reacción a 25°C.
- Calcula el calor desprendido si se oxidan 10 g de hierro mediante la reacción anterior.

Datos: Masa atómica: Fe = 55,9;  $\Delta H_f^\circ$  (kJ·mol<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>O(g) = -241,8; FeO(s) = -267.  $S^\circ$  (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>): FeO(s) = 60,75; H<sub>2</sub>O(g) = 188,7; Fe(s) = 27,28; H<sub>2</sub>(g) = 130,6.

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{\text{F, Productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{F, Reactivos}} = (-267) - (-241,8) \\ \rightarrow \mathbf{\Delta H^\circ_R = -25,2 \text{ kJ/mol}}$$

La reacción es **exotérmica**



Para saber si la reacción es espontánea a 25°C tenemos que calcular la energía libre de Gibbs, para lo cual primero hallamos el incremento de entropía:

$$\Delta S^\circ_R = \sum \Delta S^\circ_{\text{F, Productos}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{F, Reactivos}} = (60,75 + 130,6) - (27,28 + 188,7) \rightarrow \mathbf{\Delta S^\circ_R = -24,63 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \Delta S^\circ_R = -25,2 - 298 \cdot (-24,63 \cdot 10^{-3}) \rightarrow \mathbf{\Delta G^\circ_R = -17,86 \text{ kJ/mol}}$$

Como el incremento de la energía libre de Gibbs es negativo la reacción es **espontánea** a 25°C.

$$10 \text{ gr Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,9 \text{ gr Fe}} \cdot \frac{25,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}} = \mathbf{4,56 \text{ kJ}}$$

**3.-** Indica razonadamente:

- Que tienen en común los siguientes átomos e iones: Cl<sup>-</sup>, Ar, S<sup>2-</sup> y K<sup>+</sup>.
- ¿Cuál es el orden de los valores de potencial de ionización de estas especies?

Las configuraciones electrónicas son:

Cl: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>5</sup>, al aceptar un electrón (carga negativa) → Cl<sup>-</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>

Ar: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>

S: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>4</sup>, al aceptar dos electrones (dos cargas negativas) → S<sup>2-</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>

K: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>, al donar un electrón (carga positiva) → K<sup>+</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>

Por tanto, son **isoelectrónicos**.

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 ión monopositivo gaseoso en su estado fundamental más un electrón sin energía cinética. Es una propiedad periódica que aumenta según avanzamos dentro de un periodo, así como cuando disminuimos los periodos. Sin embargo, en este caso todos los iones y átomos son isoelectrónicos, por lo que el potencial de ionización nos vendrá dado por el

número atómico, ya que cuanto mayor sea éste mayor será la carga positiva nuclear, siendo mayor la fuerza de atracción entre ésta y los electrones y por tanto, aumentará el potencial de ionización.

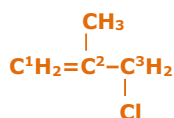
Es decir, de menor a mayor potencial de ionización (menor a mayor número atómico):  $S^{2-} < Cl^{-} < Ar < K^{+}$ .

**4.-** La siguiente reacción es espontánea en condiciones estándar:  $Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2 Cl^{-}$ . Indica razonadamente cuál de los electrodos ( $Zn^{2+}/Zn$  o  $Cl_2/Cl^{-}$ ) tiene mayor potencial de reducción estándar y la notación de la pila correspondiente a la reacción anterior.

Si la reacción es espontánea quiere decir que el potencial es positivo. Por otro lado, si nos fijamos en la reacción, vemos como el Zn se oxida y el  $Cl_2$  se reduce.

Como  $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$  y además sabemos que la especie que se reduce pertenece al par con un potencial de reducción estándar mayor, podemos concluir que el electrodo con mayor potencial estándar de reducción es el  $Cl_2/Cl^{-}$ . Siendo la notación de la pila:  $Zn(s)/Zn^{2+}(1\ M) || Cl^{-}(1M)/Cl_2(g)$ .

**5.-** Formula el compuesto 2-metil-3-cloropropeno e indica la hibridación que posee cada uno de sus átomos de carbono.



- $C^1$ .- establece dos enlaces simples sigma ( $\sigma$ ) con dos átomos de hidrógeno y un doble enlace con el  $C^2$  (1 enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ ). Este átomo hibrida su orbital 2s con los dos orbitales 2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub>, originando 3 orbitales híbridos  $sp^2$ , que los emplea para establecer los tres enlaces sigma. El orbital 2p<sub>z</sub> lo emplea en establecer el enlace  $\pi$  con el  $C^2$ .
- $C^2$ .- presenta la misma hibridación que el  $C^1$ . En este caso, los tres orbitales híbridos  $sp^2$  los emplea en establecer tres enlaces  $\sigma$ , dos simples y uno que pertenece al enlace doble.
- $C^3$ .- este átomo tiene cuatro enlaces simples  $\sigma$ , hibrida su orbital 2s con los tres orbitales 2p formando 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , que los emplea en unirse a los dos átomos de hidrógeno y a los dos de carbono.