



**NOTA IMPORTANTE:** LA TEORÍA QUE VIENE EN ESTE ARCHIVO ES TODA LA QUE EXPLICA LA PREGUNTA PERO EL ALUMNO TIENE QUE EXPRESARLA CON SUS PROPIAS PALABRAS DE FORMA BREVE Y CONCISA, YA QUE EL ESPACIO PARA RESOLVER EL EXAMEN ES DE DOS FOLIOS POR LAS DOS CARAS.

## **EXAMEN SELECTIVIDAD QUÍMICA JUNIO 2016**

### **OPCIÓN A**

**PREGUNTA A1.-Conteste a cada una de las siguientes preguntas, justificando su respuesta:**

- a) **Determine para el átomo de hidrógeno según el modelo de Bohr que transición electrónica requiere una mayor absorción de energía, la de  $n=2$  a  $n=3$ , la de  $n=5$  a  $n=6$  o la de  $n=9$  a  $n=2$ .**

Según el modelo de Bohr, la diferencia de energías entre niveles energéticos sigue la siguiente expresión:

$$E = R \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Siendo R la constante de Rydberg expresada en J.

Pueden darse dos casos:

- Si  $n_1 > n_2$  lo que tenemos es un proceso de emisión de energía ya que pasamos de un nivel de mayor energía a uno de menor energía.
- Si  $n_1 < n_2$  lo que tenemos es un proceso de absorción de energía ya que pasamos de un nivel energético menor a uno mayor.

Según estos casos, descartamos la transición de  $n=9$  a  $n=2$  ya que es una emisión de energía. Para las otras dos transiciones, aplico la ecuación de Rydberg en cada caso:

- ✓ Para la transición  $n_1=2$  a  $n_2=3$ .

$$E = R \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \cdot \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 0.139R$$

- ✓ Para la transición  $n_1=5$  a  $n_2=6$ :



$$E = R \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \cdot \left( \frac{1}{25} - \frac{1}{36} \right) = 0.012R$$

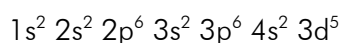
Una vez tengo las energías asociadas a las dos transiciones energéticas, lo que hacemos es comparar ambos valores. Según esto, la transición que necesita una energía mayor es la transición  $n_1=2$  a  $n_2=3$ .

**b) Indique el grupo al que pertenecen el elemento X si la especie  $X^{2-}$  tiene 8 electrones.**

Como sabemos, si la especie  $X^{2-}$  tiene 8 electrones; debido a ello quiere decir que la especie neutra X debe tener dos electrones menos, es decir, tendrá 6 electrones en su capa más externa. Por ello, el elemento X debe pertenecer al grupo de los anfígenos.

**c) El átomo  $Z=25$ , ¿Es posible que exista un electrón definido como  $(3, 1, 0, -1/2)$ ?**

El primer paso que tenemos que hacer es escribir la configuración electrónica de dicho elemento.



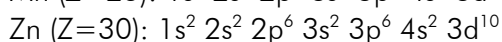
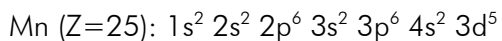
Nos preguntan si puede haber un electrón definido como  $(3, 1, 0, -1/2)$  pero no nos dicen que sea el electrón más externo. Los números cuánticos serán  $n=3$ ,  $l=1$  (se trata de un orbital p),  $m=0$  (este valor es posible dado que m puede tomar valores desde  $-l$  hasta  $+l$  pasando por el 0) y  $s=-1/2$  (valor posible dado que el número cuántico de spin puede tomar valores de  $+1/2$  ó  $-1/2$ ). Por lo que se trata de un electrón en un orbital 3p.

Como vemos tenemos los orbitales 3p totalmente ocupados, por lo tanto SI ES POSIBLE.

**d) En el sistema periódico, los elementos  $Z=25$  y  $Z=30$  se encuentran en el mismo periodo. Explique cuál de ellos tiene un proceso de ionización más endotérmico.**

Como sabemos, la energía de ionización es la energía mínima necesaria que debemos aportar para arrancar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental transformándolo en un catión.

En este caso, tenemos dos elementos de los cuáles nos dicen su número atómico (Z). Los elementos que tenemos son: manganeso ( $Z=25$ ) y zinc ( $Z=30$ ). Hacemos la configuración electrónica de cada uno de ellos.



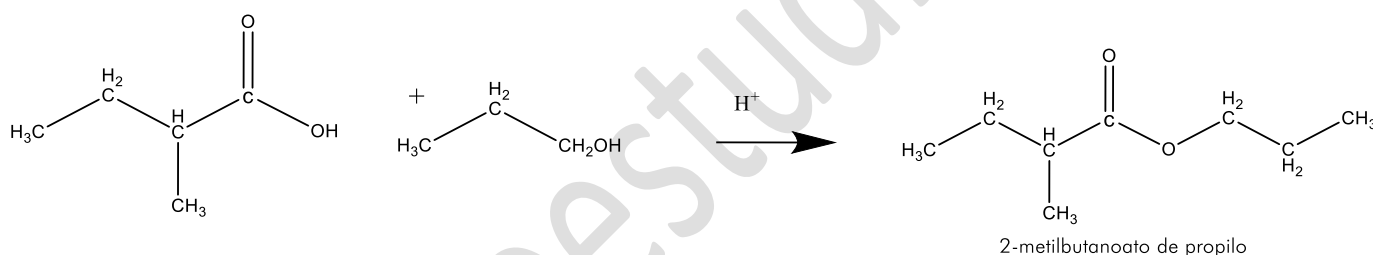


Vemos que los dos elementos pertenecen al cuarto periodo de la tabla periódica y ambos pertenecen al grupo de los metales de transición.

Sabemos que la energía de ionización es una energía que debemos aportar para arrancar un electrón (PROCESO ENDOTÉRMICO). La energía de ionización en un periodo cuanto más a la derecha nos desplazemos ya que aumenta la carga nuclear efectiva. Por ello el zinc ( $Z=30$ ) tendrá un proceso de ionización más endotérmico, es decir, su energía de ionización será mayor.

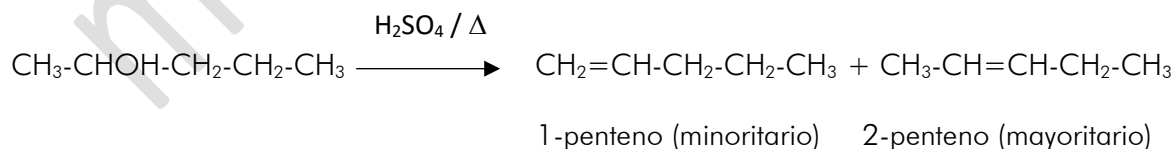
**PREGUNTA A2.- Completa las siguientes reacciones orgánicas, formulando reactivos y productos mayoritarios y nombrando los productos orgánicos. Indique, además, el tipo de reacción en cada caso.**

**a) Ácido 2-metilbutanóico + 1-propanol (en medio ácido)**



Esta reacción es una esterificación en la cuál a partir de un ácido carboxílico y un alcohol, obtenemos el éster correspondiente.

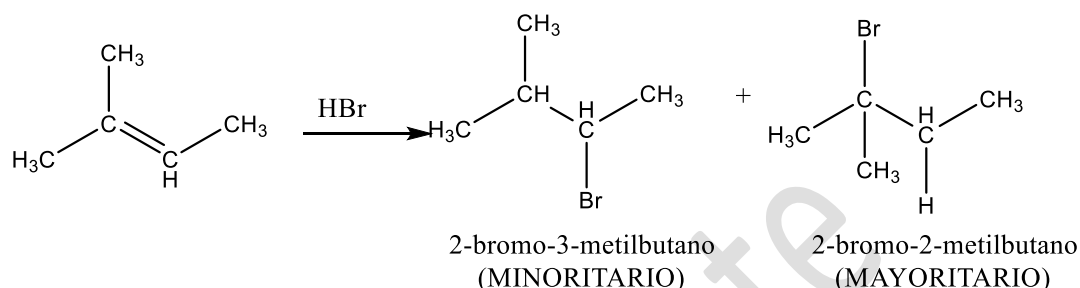
**b) 2-pentanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente.**



La reacción que se produce es una eliminación. Como vemos se producen dos compuestos, uno de ellos en mayor proporción que el otro. Para poder dilucidar cuál es el mayoritario y cuál el minoritario, es necesario tener en cuenta la regla de Saytzeff la cual nos dice que en una reacción de eliminación el producto mayoritario es aquel que tenga el doble enlace carbono-carbono más sustituido (con más sustituyentes).

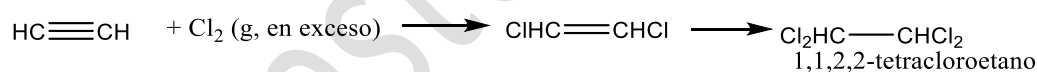


**c) 2-metil-2-buteno + bromuro de hidrógeno.**



En este caso la reacción que se produce es una adición a un doble enlace carbono-carbono. Dado que el reactivo que se adiciona al doble enlace no es simétrico (el HBr no es simétrico), se obtienen dos productos. El producto mayoritario, será aquel que cumpla la regla de Markoffnikov, que nos dice que la parte más electropositiva del reactivo que se adiciona al doble enlace se adiciona al carbono menos hidrogenado, es decir, al menos ramificado.

**d) Etino + cloro en exceso.**



Esta reacción es de adición, dado que tenemos un reactivo en exceso (que en este caso es el cloro). Por ello, se produce una doble adicción.

**PROBLEMA A3.- Se dispone en el laboratorio de 250 mL de una disolución de  $\text{Cd}^{2+}$  de concentración 1M y de dos barras metálicas, una de Ni y otra de Al. Datos.  $E^0(\text{V})$ :  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$ ;  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,26$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,68$ . Masas atómicas: Al=27; Ni=59.**

**a) Justifique cuál de las dos barras deberá introducirse en la disolución de  $\text{Cd}^{2+}$  para tener Cd metálico y formule las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. Ajuste la reacción redox global.**

En esta pregunta nos piden que se produzca la reducción del  $\text{Cd}^{2+}$  por reacción con otro metal, por lo tanto el otro metal debe oxidarse y el  $\text{Cd}^{2+}$  deberá reducirse. Como tengo dos metales, debo plantear las dos pilas correspondientes. La reacción que se va a producir es aquella que tenga potencial de reacción positivo por la siguiente relación que existe entre el potencial de una pila y la energía libre de Gibbs:

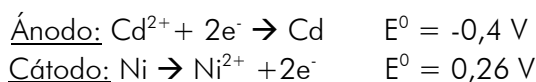
$$\Delta G = -nFE_{\text{Reac}}^0 \rightarrow$$

Si  $E < 0$ ,  $\Delta G > 0$  (no espontánea). Si  $E > 0$ ,  $\Delta G < 0$  (Espontánea)



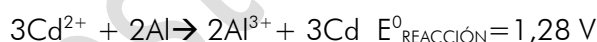
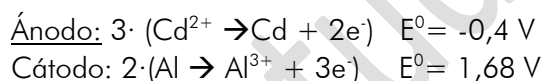
En este caso lo que haremos será calcular el potencial de las dos pilas, siendo el par redox  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  la reacción catódica (reducción) y en la barra metálica se produciría la reacción anódica (oxidación). La reacción que se producirá, será aquella cuyo potencial de reacción sea positivo.

✓ Reacción entre el  $\text{Cd}^{2+}$  y el Ni:



Dado que el potencial de la pila es negativo, la reacción **no será espontánea**, ya que si el potencial de la pila es negativo, la energía libre Gibbs es positiva y la reacción no será espontánea.

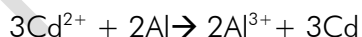
✓ Reacción entre el  $\text{Cd}^{2+}$  y el Al:



Dado que el potencial de la reacción es positivo, la reacción **será espontánea**, ya que el potencial de la pila es positivo y la energía libre de Gibbs será negativa y por lo tanto la reacción espontánea.

**b) En la disolución del enunciado, ¿cuántos gramos del metal se consumirán en la reacción total del  $\text{Cd}^{2+}$ ?**

Parto de la reacción entre el Al y el  $\text{Cd}^{2+}$ . Me piden los gramos del otro metal que se consumirán cuando se produce la reacción total del  $\text{Cd}^{2+}$ .



$$250\text{mL} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol Cd}^{2+}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol Cd}^{2+}} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 4,5 \text{ g Al}$$

**PREGUNTA A4.- Para la descomposición térmica del carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , calcule:**

**Datos: Masas atómicas: C=12; O=16; Ca=40.**

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^0 (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1207	-633	-394
$S^0 (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	93	214	40



**a) La variación de entalpía de reacción.**

$$\begin{aligned}\Delta H_{REAC}^0 &= \sum n \cdot \Delta H_{FORM.PROD.}^0 - \sum n \cdot \Delta H_{FORM.REACT.}^0 \\ &= [1 \cdot (-633 \text{ kJ/mol}) + 1 \cdot (-394 \text{ kJ/mol})] - [1 \cdot (-1207 \text{ kJ/mol})] \\ &= 180 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Como vemos, la entalpía de esta reacción es positiva. Por lo que el proceso será endotérmico.

**b) La variación de entropía de la reacción.**

$$\begin{aligned}\Delta S_{REAC}^0 &= \sum n \cdot S_{FORM.PROD.}^0 - \sum n \cdot S_{FORM.REACT.}^0 \\ &= [1 \cdot (49 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + 1 \cdot (214 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - [1 \cdot (93 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 161 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

**c) La temperatura a partir de la cual el carbonato de calcio se descompone espontáneamente.**

Dado que tenemos calculado en los apartados anteriores la variación de entalpía y la variación de entropía de esta reacción, procederemos a calcular la variación de energía libre de Gibbs empleando la siguiente ecuación. **MUY IMPORTANTE LAS ENERGÍAS TIENEN QUE ESTAR EN LAS MISMAS UNIDADES.**

Como nos piden la temperatura a la cuál empezará a ser espontánea ( $\Delta G < 0$ ), lo que hacemos es calcular para qué temperatura la energía libre de Gibbs es igual a cero.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0 \rightarrow T = \frac{-180 \text{ kJ/mol}}{-161 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \cong 1118 \text{ K}$$

Una vez tenemos calculada la temperatura, tenemos que estudiar cómo será la reacción a temperaturas por encima o por debajo de 1118 K.

- ✓ Si  $T < 1118 \text{ K}$ , lo que tenemos es que el factor entrópico (que tiene valor negativo) será menor, en valor absoluto, que el factor entálpico (que como hemos visto, es positivo). Por lo que el valor de la variación de la energía libre de Gibbs será positiva y por lo tanto no será espontánea a temperaturas inferiores de 1118K.
- ✓ Si  $T > 1118 \text{ K}$ , en este caso tenemos que el factor entálpico (que es positivo) es, en valor absoluto, menor que el factor entrópico (que será negativo). Por ello, la energía libre de Gibbs será negativa y por lo tanto la reacción será espontánea a temperaturas superiores a 1118K.



**d) El calor intercambiado en la descomposición total de la muestra  $\text{CaCO}_3$  si se obtienen 10,1 g de  $\text{CaO}$ .**

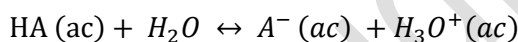
$$10,1 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{180 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 32,46 \text{ kJ}$$

**PROBLEMA A5.- Se tienen dos disoluciones acuosas (1) y (2) del mismo ácido monoprótico. La disolución (1) tiene un pH de 3,92 y un grado de disociación del 2%. La disolución tiene una concentración 0,05 M.**

**Calcule:**

**a) La constante de disociación del ácido.**

Como en el enunciado me piden la constante de disociación del ácido, sabemos que será un ácido débil. En este caso, emplearé con la disolución ya que me dan el grado de disociación del ácido ( $\alpha = 0,02$ ) y el pH. Planteamos el equilibrio de disociación del siguiente modo:



INICIO	c	-----	0	0
REACCIÓN	$-c\alpha$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$
EQUILIB.	$c(1-\alpha)$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$

Sabemos que,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha = 10^{-\text{pH}} \rightarrow c = 10^{-3,92}/0,02 \rightarrow c = 0,006 \text{ M}$

Planteo la constante de equilibrio del siguiente modo:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0,006 \cdot 0,02)^2}{0,006 \cdot (1 - 0,02)} = 2,45 \cdot 10^{-6}$$

**b) El pH de la disolución (2).**

En este caso, como ya tenemos calculada la constante de acidez del compuesto y tengo la concentración de dicho ácido; vuelvo a plantear el equilibrio para sacar el grado de disociación de la disolución 2 y así poder calcular el pH de la misma.



INICIO	c	-----	0	0
REACCIÓN	$-c\alpha$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$



EQUILIB.	$c(1-\alpha)$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$
----------	---------------	-------	-----------	-----------

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} = 2,45 \cdot 10^{-6}$$

$$\rightarrow 0,05\alpha^2 + 2,45 \cdot 10^{-6}\alpha - 2,45 \cdot 10^{-6} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo anterior, se obtienen dos soluciones que son: 0,00698 y -0,00703. El grado de disociación de esta disolución será el 0,00698 ya que sabemos que EL GRADO DE DISOCIACIÓN NO PUEDE SER NEGATIVO NI MAYOR QUE 1.

$$pH = -\log [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = c\alpha \rightarrow pH = -\log (0,05 \cdot 0,00698) = 3,45$$

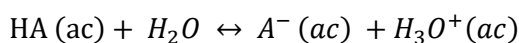
**c) El pH de la disolución resultante de mezclar 10 mL de (1) y 10 mL de (2).**

En este caso, tengo la concentración de cada una de las disoluciones y los volúmenes. Para calcular la concentración de la disolución nueva lo que hago es calcular el número de moles de cada una y dividir la suma del número de moles de cada una entre el volumen total resultante suponiendo volúmenes aditivos.

$$[HA]_{RESULTANTE} = \frac{V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2}$$

$$= \frac{0,01L \cdot 0,006M + 0,01L \cdot 0,05M}{0,01L + 0,01L} = 0,028M$$

Una vez calculada la concentración de HA, planteamos el equilibrio con la concentración nueva.



INICIO	c	-----	0	0
REACCIÓN	$-c\alpha$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$
EQUILIB.	$c(1-\alpha)$	-----	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0,028 \cdot \alpha)^2}{0,028 \cdot (1 - \alpha)} = 2,45 \cdot 10^{-6}$$

$$\rightarrow 0,028\alpha^2 + 2,45 \cdot 10^{-6}\alpha - 2,45 \cdot 10^{-6} = 0$$





Resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos: 0,0093 y -0,0093. Como en el apartado anterior nos quedamos con el grado de disociación positivo por el mismo motivo que antes.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha \rightarrow \text{pH} = -\log (0,028 \cdot 0,0093) = 3,58$$

mundoestudiante