

SELECTIVIDAD CASTILLA Y LEÓN - QUÍMICA - SEPTIEMBRE 2005 -

Bloque B : SOLUCIÓN

B - 1: Al quemar 60 cm^3 de una mezcla de metano y etano, medidos a 0°C y 1 atm de presión, con cantidad suficiente de oxígeno, se producen 80 cm^3 de dióxido de carbono, medidos en las citadas condiciones, y agua. A) ¿Cual es la composición porcentual de la mezcla, expresada en volumen?
B) Cantidad de oxígeno, expresada en moles, necesaria para la combustión total de la mezcla.

RESOLUCIÓN

Suponemos que la mezcla está formada por " x " gramos de CH_4 e " y " gramos de C_2H_6 .

Teniendo en cuenta la Ley de conservación de la masa, la suma de ambas cantidades es igual la cantidad total de la muestra inicial. Por otra parte, dado que al quemarse originan CO_2 y H_2O , también se han de conservar las cantidades totales de Carbono e Hidrógeno, por lo que la cantidad total de carbono existente entre los dos hidrocarburos tiene que ser la misma que se encuentra después en el CO_2 ,

Cantidades iniciales: El numero total inicial de moles que tenemos lo obtenemos a partir de la ecuación general de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $1 \cdot 0,060 = n_{\text{TOTAL}} \cdot 0,082 \cdot 273$;

$$n_{\text{TOTAL}} = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ moles totales iniciales}$$

por lo que la primera de las ecuaciones nos queda: $x + y = 2,68 \cdot 10^{-3}$

La cantidad de CO_2 final obtenida, la deducimos también con la ecuación general de los gases ideales:

$$: P \cdot V = n \cdot R \cdot T; 1 \cdot 0,080 = n_{\text{CO}_2} \cdot 0,082 \cdot 273;$$

$$n_{\text{CO}_2} = 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ moles totales de } \text{CO}_2 \text{ que se obtienen}$$

A partir de las respectivas reacciones de combustión ajustadas, deducimos las cantidades de CO_2 procedentes de la combustión de ambos hidrocarburos, que son:

$\text{CH}_4 + 2 \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ es decir, que por cada mol de metano que se quema, se necesitan 2 moles de O_2 y se obtiene 1 mol de CO_2 , por lo que partiendo de las " x " moles que teníamos de metano obtendremos " x " moles de CO_2 y se necesitan **$2 \cdot x$ moles de Oxígeno**

$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ es decir, que por cada mol de etano que se quema, se necesitan $7/2$ mol de O_2 y se obtienen 2 moles de CO_2 , por lo que partiendo de las " y " moles que teníamos de etano obtendremos " **$2 \cdot y$** " moles de CO_2 y se necesitarán **$7/2 \cdot y$** moles de Oxígeno

Y la suma de ambas cantidades ha de ser la cantidad de CO_2 final obtenida: $x + 2 \cdot y = 3,57 \cdot 10^{-3}$

Y se resuelve el sistema de ecuaciones obtenido:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 2,68 \cdot 10^{-3} \\ x + 2y = 3,57 \cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \text{Restando la primera a la segunda:}$$

$$y = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ moles iniciales de } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ y desde aquí:}$$

$$x = 2,68 \cdot 10^{-3} - 0,89 \cdot 10^{-3}; x = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ moles iniciales de } \text{CH}_4$$

La composición porcentual en volumene es la misma que la composición porcentual en moles, como consecuencia de la hipótesis de Avogadro (Volumenes iguales de gases diferentes en las mismas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas). Así:

$$\text{METANO: \%} = \frac{1,79 \cdot 10^{-3}}{2,68 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = \mathbf{66,8\% \text{ de METANO hay en la mezcla inicial}}$$

$$\text{ETANO: \%} = \frac{0,89 \cdot 10^{-3}}{2,68 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = \mathbf{33,2\% \text{ de ETANO hay en la mezcla inicial}}$$

La cantidad total de oxígeno que se necesita para la combustión total de la mezcla la obtenemos también de las correspondientes reacciones de combustión:

$$\text{N}^\circ \text{ moles de } \text{O}_2 \text{ necesarias} = 2 \cdot x + 7/2 y = 2 \cdot 1,79 \cdot 10^{-3} + 7/2 \cdot 0,89 \cdot 10^{-3} =$$

$$\mathbf{6,69 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } \text{O}_2 \text{ se necesitan}}$$

B - 2: Se tiene una disolución de ácido sulfúrico de riqueza del 98% en peso y densidad $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

A) Calcule la molalidad del citado ácido

B) Calcule el volumen de ácido sulfúrico necesario para preparar 100 cm^3 de disolución del 20% y densidad $1,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

RESOLUCIÓN

Para determinar esas expresiones de la concentración hemos de realizar varios cálculos previos, el primero de los cuales es siempre la determinación del peso molecular del soluto, en este caso el ácido sulfúrico: H_2SO_4 : $\Rightarrow 1 \cdot 2 + 32 + 1$

$$+ 16 \cdot 4 = 98,0$$

Para completar la tabla con los datos de la disolución, tenemos que tomar una cantidad de partida, que puede ser cualquiera, ya sea cantidad de disolución, soluto o incluso disolvente. En este caso vamos a tomar como referencia 1 litro de disolución, dato que colocaremos en la tabla en la correspondiente casilla

	SOLUTO	DISOLVENTE	DISOLUCIÓN
Masa	1803,2 g = 18,40 moles	+ 36,8 g = 2,04 moles	= 1840 g
Volumen	----	36,8 ml	1 litro = 1000 ml

A partir de él, determinamos la masa de la disolución partiendo de la densidad de la misma (1,84 g/ml), que es: $m = v \cdot d = 1000 \cdot 1,84 = 1840 \text{ g}$

De esta cantidad sabemos que el 98,0% es soluto y así: $g \text{ soluto} = 1840 \cdot 0,98 = 1803,2 \text{ g soluto } \acute{\text{a}}\text{c. Sulfúrico}$, por lo que la cantidad restante será disolvente agua: $1840 - 1803,2 = 36,8 \text{ g de agua}$.

Estos datos los colocamos en la tabla, expresándolos también en moles:

Soluto ácido sulfúrico: $n = 1803,2/98 = 18,40 \text{ moles de ácido sulfúrico}$

Disolvente agua: $n = 36,8/18 = 2,04 \text{ moles de agua}$

finalmente, determinamos el volumen de disolvente, aunque no lo necesitemos en la mayor parte de las ocasiones, que coincidirá numéricamente con su masa dado que la densidad del agua es 1 g/ml.

Y una vez completada la tabla, podemos calcular ya la molalidad de esa disolución:

$$\text{MOLALIDAD: } M = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ moles soluto}}{\text{Kg disolvente}} = \frac{18,40}{0,0368} = 500 \text{ MOLAL}$$

B) En este caso, la cantidad del soluto ácido sulfúrico que hemos de tomar de esta primera disolución es la misma que habrá en los 100 ml que tomamos que en la disolución final obtenida, ya que solamente se le añade agua. Los cálculos para esta segunda disolución, que hemos de preparar los realizamos de la misma forma que para la primera, aunque en este caso vamos a partir de la cantidad que hay que preparar: 100 mL

	SOLUTO	DISOLVENTE	DISOLUCIÓN
Masa	22,8 g = 0,233 moles	+ 91,2 g = 5,67 moles	= 114 g
Volumen	----	91,2 ml	100 ml

A partir de él, determinamos la masa de la disolución partiendo de la densidad de la misma (1,14 g/ml), que es: $m = v \cdot d = 100 \cdot 1,14 = 114 \text{ g}$

De esta cantidad sabemos que el 20,0% es soluto y así: $g \text{ soluto} = 114 \cdot 0,20 = 22,8 \text{ g soluto } \acute{\text{a}}\text{c. Sulfúrico}$, por lo que la cantidad restante será disolvente agua: $114 - 22,8 = 91,2 \text{ g de agua}$.

Por tanto, hemos de tomar un volumen de la primera disolución en la cual haya 22,8 g de soluto ácido sulfúrico y sabemos

$$\text{que en 1 L había } 1803,2 \text{ g: } V = \frac{22,8}{1803,2} = 0,01264 \text{ L; } \mathbf{V = 12,64 \text{ mL se necesitan}}$$

B - 3: En el sistema periódico se encuentran en la misma columna los elementos Cloro, Bromo y yodo, colocados en orden creciente de su número atómico. Si el número atómico del cloro es 17:

a) Escriba la configuración electrónica de los tres elementos

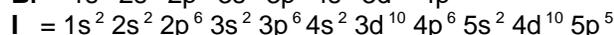
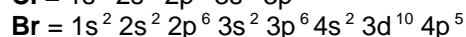
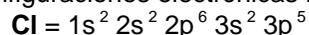
b) Defina el primer potencial de ionización de un elemento químico y asigne a cada uno de los tres elementos el potencial de ionización que pueda corresponderle entre los siguientes; 10,4 , 11,8 y 13,1 eV

c) Defina qué es la afinidad electrónica

RESOLUCIÓN

A) Esos tres elementos se encuentran respectivamente en los periodos 3º, 4º y 5º. Los periodos 4º y 5º contienen ya a los elementos de transición, pero no a los de transición interna, por lo que cada uno está compuesto por 18 elementos, de manera que los números atómicos diferirán en esa cantidad y son; Cl = 17 ; Br = 35 y I = 53.

Las configuraciones electrónicas respectivas son;



B) El primer potencial de ionización o energía de ionización se define como " La energía que hay que comunicarle a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental para arrancarle el electrón más débilmente retenido".

En el Sistema periódico sus valores aumentan al desplazarnos hacia la derecha, en los periodos,

y hacia arriba, en los grupos, por tanto los tres valores dados, corresponderán, respectivamente a los elementos: **YODO : 10,4 ; BROMO = 11,8 y CLORO = 13,1 eV**

- C) La afinidad electrónica o electroafinidad es la energía que se libera cuando un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental gana un electrón para convertirse en un anión. En el Sistema periódico sus valores aumentan al desplazarnos hacia la derecha, en los periodos, y hacia arriba, en los grupos, de la misma forma que la energía de ionización

B - 4: Conteste de modo razonado a las siguientes preguntas:

- a) **Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?**
B) **¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25°C fuese espontánea a una temperatura más alta?**

RESOLUCIÓN:

- a) La espontaneidad de una reacción cualquiera viene determinada por el valor de la energía libre, cuyo valor viene dado por la expresión : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Los valores que puede tomar son:

$\Delta G < 0$ El proceso es espontáneo en esas condiciones

$\Delta G = 0$ El proceso se encuentra en equilibrio

$\Delta G > 0$ El proceso espontáneo es el proceso contrario al propuesto.

Por tanto, para que un proceso sea espontáneo, el valor de la Energía libre, ΔG ha de ser negativo, lo cual depende tanto del valor de ΔH como del de ΔS , pues T es siempre positivo (Temperatura absoluta), a saber: ΔH : su variación depende fundamentalmente de los enlaces rotos y formados en el proceso. En general podemos decir que cualquier proceso evolucionará siempre que sea posible hacia estados de menor contenido energético, por lo que un valor negativo de ΔH favorece la tendencia de una reacción a producirse espontáneamente, ya que hace que el valor de ΔG sea más negativo

ΔS : El ΔS incluye la influencia de la entropía, que es una medida del desorden del sistema, y sabemos que cualquier evolución de un sistema es tanto más probable cuanto más aumente el desorden del mismo. La evolución de este término puede evaluarse cualitativamente teniendo en cuenta que viene favorecido ya sea por el aumento del número de especies químicas presentes o por la disminución de la rigidez de los enlaces. Menor en los gases que en los líquidos y en éstos que en los sólidos, por ello podemos establecer dos puntos de referencia:

- a) Si el número de especies químicas existentes en los productos de la reacción es mayor que en los reactivos, será también mayor el desorden, por lo que contribuirá a un aumento de la entropía (ΔS) y con ello, a una disminución de la Energía libre de Gibbs (ΔG)
- b) El otro factor que nos puede indicar las variaciones de entropía es la libertad de movimientos de los átomos dentro de la molécula. Así, cuanto más rígidos sean los enlaces dentro de una molécula, menos libertad de movimientos tendrán los átomos que la formen. Por ello, la entropía de un sistema aumentará cuando al producirse la reacción se formen enlaces menos rígidos. En general se puede decir que en paso de sólido a líquido y de este a vapor, disminuye la rigidez de los enlaces, por lo que aumentará la entropía (ΔS) y por tanto disminuirá la Energía libre de Gibbs (ΔG)

- b) Si tenemos en cuenta la expresión que nos da el valor de la Energía libre : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ y si sabemos que el proceso no es espontáneo: $\Delta G > 0$ pueden darse varias posibilidades:

1) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$ en este caso sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de $\Delta G > 0$, por lo que en este caso siempre será espontáneo el proceso contrario

2) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ en este caso, sea cual sea el valor de T, siempre obtendremos un valor de $\Delta G < 0$ por lo que este proceso será siempre espontáneo

3) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ Para que el proceso sea espontáneo: $\Delta G < 0$ tiene que cumplirse que: $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ En este caso puede suceder que a temperatura baja suceda que $\Delta H > T \cdot \Delta S$, por lo que ΔG será mayor de cero (positivo), por lo que el proceso no es espontáneo, pero si la temperatura aumenta hasta que su valor haga que $\Delta H < T \cdot \Delta S$, resultará que ΔG será menor de cero (negativo) y el proceso es ya espontáneo.

Por tanto, sí puede darse el caso indicado, y será cuando se trate de un proceso en el cual ΔH sea positivo (reacción endotérmica) y ΔS sea también positivo, por lo que el valor global (positivo o negativo) dependerá de la Temperatura absoluta a la cual tenga lugar el proceso ya que tiene que cumplirse que el valor de la Energía libre sea: $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ y por tanto: $\Delta H < T \cdot \Delta S$, de donde deducimos que para que el proceso sea

espontáneo, el valor de la temperatura absoluta debe ser: $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

B - 5: Se dispone de un litro de una disolución de un ácido monoprótico débil con una concentración 0,2 M. El grado de disociación es del 22 %. Calcule: a) La constante de equilibrio de disociación del ácido. b) El pH de la disolución. c) Dibuje el siguiente material de laboratorio: bureta, probeta y matraz erlenmeyer.

RESOLUCIÓN

La reacción de disociación de este ácido, al que llamaremos HA, y su estequiometría son:

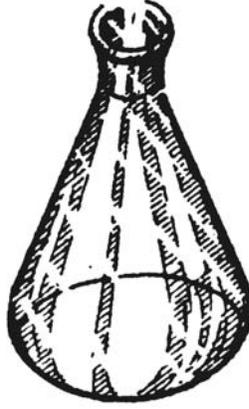
	HA <====>	H ⁺ +	A ⁻	Si está disociado un 22%, el nº de moles/L disociadas es: x = 22% de 0,2 = 0,044 Se formarán 0,044 moles/L de H ⁺ y de A ⁻ y quedarán 0,2 - 0,044 = 0,156 mol/l
INICIAL	0,2	---	---	
EN EQUILIBRIO	0,156	0,044	0,044	

Por lo que la constante de equilibrio de disociación es: $K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]}$; $K_a = \frac{0,044 \cdot 0,044}{0,156}$

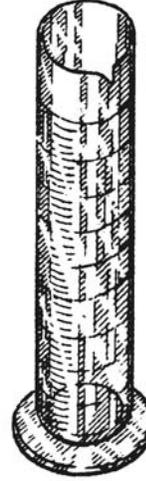
$$K_a = 0,012$$

b) El pH es: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,044$; **pH = 1,36**

c) Material de laboratorio:



ERLENMEYER



PROBETA



BURETA