

**INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN**

Se ha de elegir UNA de las dos PROPUESTAS presentadas. Cada propuesta consta de cinco preguntas. Cada cuestión o problema será calificada sobre un máximo de dos puntos. El tiempo disponible para la realización de la prueba es de 1.5 horas.

**PROPUESTA A**

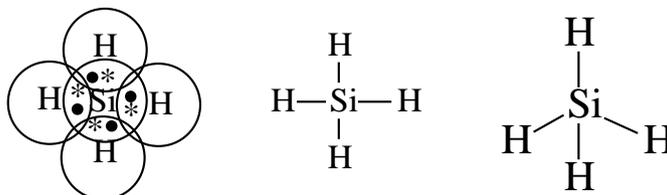
1.- Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- Indicar la geometría molecular de los siguientes compuesto:  $\text{SiH}_4$ ;  $\text{PH}_3$ ;  $\text{HF}$ .
- Indicar cuáles son polares y cuales apolares.
- ¿Qué compuesto presenta enlace por puente de hidrógeno?.

Datos: Números atómicos Si = 14; H = 1; P = 15; F = 9;

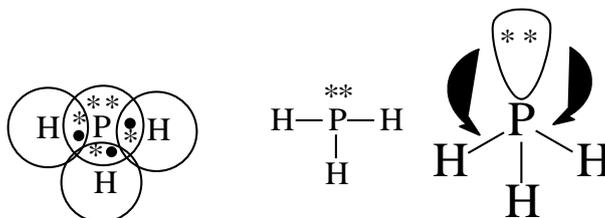
**Solución:**

- Teniendo en cuenta las configuraciones electrónicas de los elementos para el caso del  $\text{SiH}_4$ , el Si tiene 4 electrones en la capa más externa que se apareara con cada uno de los electrones de cada átomo de hidrógeno, por lo tanto la estructura de Lewis más estable sería:



De acuerdo con la RPECV al tener cuatro pares de electrones alrededor del átomo central y ningún par solitario la disposición de los pares de electrones determinar una **geometría tetraédrica** (ó una hibridación  $\text{sp}^3$ ) con ángulos de enlace de aproximadamente  $109^\circ$ .

Para la molécula de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) el P tiene 5 electrones en la capa más externa tres de los cuales se apareará con cada uno de los electrones de cada átomo de hidrogeno y por lo tanto la estructura de Lewis más estable es:

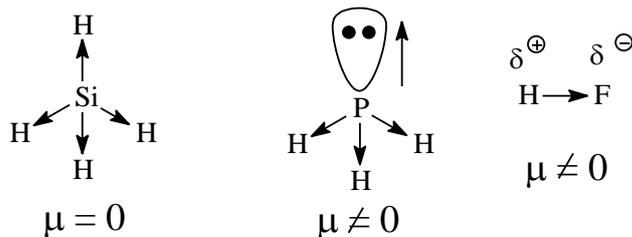


De acuerdo con la teoría de RPECV tenemos 4 pares de electrones alrededor del átomo central pero uno de ellos es un par solitario que determina una repulsión par solitario-par enlazante y por lo tanto la molécula presenta una **geometría piramidal o trigonal** (hibridación  $\text{sp}^3$ ) con ángulos de enlace menores de  $109^\circ$ .

Finalmente la molécula de  $\text{HF}$ , el F tiene 7 electrones en la capa más externa que apareará con el electrón del átomo de hidrógeno determinando una **geometría lineal** (hibridación  $\text{sp}$ ) con ángulos de enlace de  $180^\circ$ . La estructura de Lewis es:



- La molécula de  $\text{SiH}_4$  tiene los cuatro enlace Si – H distribuidos en una estructura tetraédrica lo que determina que su momento dipolar  $\mu = 0$  por lo tanto se trata de una **molécula apolar**.  
Respecto al compuesto  $\text{PH}_3$  aunque la geometría es también tetraédrica, la presencia de un par solitario determina que el momento dipolar sea distinto de cero ( $\mu \neq 0$ ) por lo cual es una **molécula polar**.  
Finalmente el compuesto H – F posee un enlace polar al poseer diferentes electronegatividades los dos elementos enlazados por lo cual se trata de una **molecular polar** ( $\mu \neq 0$ ).



- c) La única molécula donde la diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el átomo enlazado a él es la adecuada para la formación de Enlace por Puente de Hidrógeno o Enlace de hidrógeno, en nuestro caso tenemos  $H - Si$ ,  $H - O$  y  $H - F$ , sería la molécula de **fluoruro de hidrógeno ( $H - F$ )** porque el hidrógeno está unido a un átomo muy electronegativo, el flúor, y es atraído por el átomo de flúor de otra molécula vecina

Puntuación máxima por apartado: a) 0,9 puntos, b) 0,6 puntos y c) 0,5 puntos.

2.- En el siguiente equilibrio:  $2 NO_2 (g) \rightleftharpoons 2 NO (g) + O_2 (g)$

Responde razonando, cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

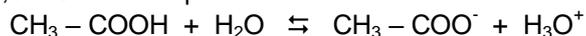
- Un aumento de la presión en el sistema favorece la formación del NO.
- Un aumento de la concentración de  $O_2$  desplaza el equilibrio hacia la izquierda.
- $K_p = K_c$ .
- La adición de un catalizador produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

**Solución:**

- Un aumento de la presión desplazaría el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos. Teniendo en cuenta que tenemos 3 moles de productos gaseosos y 2 moles de reactivos en estado gaseoso, un aumento de la presión **desplazaría el equilibrio hacia los reactivos (hacia la izquierda). NO ES CORRECTA.**
- Si se aumenta la concentración de  $O_2$ , este exceso reaccionaría con el NO formando más cantidad de  $NO_2$  por lo tanto se **desplazaría el equilibrio hacia los reactivos (hacia la izquierda). SI ES CORRECTA.**
- La expresión que nos relaciona las dos constantes de equilibrio es;  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ . Teniendo en cuenta que la variación del número de moles  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ , por lo tanto,  $K_p \neq K_c$ . Por lo tanto la afirmación **NO ES CORRECTA.**
- La adición de un catalizador no afecta el estado de equilibrio, ya que solo produce un aumento de la velocidad para alcanzar el equilibrio, por lo tanto la afirmación **NO ES CORRECTA.**

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.(C/U)

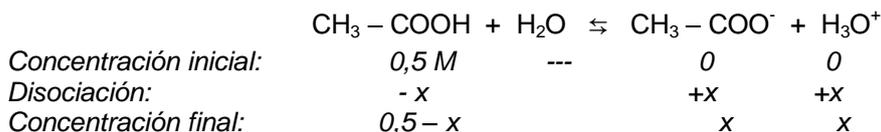
3.-Al disolver 0,5 moles de ácido acético ( $CH_3 - COOH$ ) en agua hasta un volumen de 1 litro, el pH de la disolución resultante es de 2,52. Sabiendo que este ácido se disocia en disolución acuosa según:



- Calcula las concentraciones de las diferentes especies presentes en el equilibrio.
- Calcula el valor de la constante de disociación del ácido ( $K_a$ ).

**Solución:**

- En primer lugar procedemos a calcular la concentración de la disolución de ácido acético indicada que sería 0,5 M. Planteamos el equilibrio de disociación y nos queda.



Como conocemos el pH de la disolución tenemos entonces que:

$$pH = -\log [H_3O^+], \text{ sustituyendo: } 2,52 = -\log [H_3O^+]$$

De donde tenemos que:  $[H_3O^+] = x = 3,02 \cdot 10^{-3} M$

En consecuencia las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio son:

$$[CH_3 - COOH] = 0,5 - 0,00302 = 0,497 M$$

$$[CH_3 - COO^-] = 3,02 \cdot 10^{-3} M = [H_3O^+].$$

- Conocidas las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio procedemos al cálculo de la

constante de disociación del ácido.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{(3,02 \cdot 10^{-3})(3,02 \cdot 10^{-3})}{0,497} = 1,835 \cdot 10^{-5}$$

Puntuación máxima por apartado: a) 1,2 puntos; b) 0,8 puntos

4.- Se hace pasar una corriente de 0,452 amperios durante 1,5 horas a través de una celda de electrólisis que contiene  $\text{CaCl}_2$  fundido.

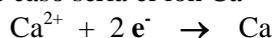
- Escriba las reacciones que se producen en el cátodo y en el ánodo, así como la reacción global
- Calcule la cantidad de calcio que se depositará en el cátodo
- Calcule el volumen de cloro gaseoso, medido a 700 mm Hg y 25°C, que se desprenderá en el ánodo

Datos:  $F = 96500 \text{ C}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm.} = 760 \text{ mm Hg}$ ; Masas atómicas:  $\text{Cl} = 35,5 \text{ u}$ ;  $\text{Ca} = 40,1 \text{ u}$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,6 puntos; b) 0,6 puntos; c) 0,8 puntos

**Solución:**

- a) Al fundir el  $\text{CaCl}_2$  se forman los iones calcio  $\text{Ca}^{2+}$  y cloruro  $\text{Cl}^-$ . En una cuba electrolítica en el **cátodo** tiene lugar la reacción de *reducción* que en este caso sería el ión  $\text{Ca}^{2+}$  el que se reduce:



Mientras tanto en el **ánodo** tiene lugar la *oxidación* del ion cloruro a cloro gas:



La reacción global será:  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2$

- b) Para determinar la cantidad de calcio que se deposita debemos determinar la cantidad de carga que ha pasado por el sistema que viene determinada por la cantidad de electrones que pasan de un electrodo a otro.

En nuestro caso tendríamos que:  $Q = I \times t = 0,452 \text{ A} \times 5400 \text{ s} = 2.440,8 \text{ C}$

De acuerdo con la semirreacción de reducción, se requieren 2 moles de electrones para reducir un mol de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y por cada mol de electrones se requieren 96.500 C, tendremos que al paso de una carga de  $2 \times 96.500 \text{ C}$  se reduce un mol de  $\text{Ca}^{2+}$  formándose un mol de Ca.

Si hacemos pasar una carga de 2440,8 C se reducirán entonces:

Moles de Ca =  $2440,8 / (2 \times 96500) = 0,013$

Luego los gramos de Ca depositados serían:

Gramos de Ca =  $0,013 \times 40,10 = 0,521 \text{ g}$

- c) Por cada mol de calcio depositado se desprende 1 mol de cloro, por lo tanto, a partir de 0,013 moles de calcio se desprenderán 0,013 moles de cloro.

$$V = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{(0,013 \text{ mol})(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})}{(700/760) \text{ atm}} = 0,345 \text{ litros de } \text{Cl}_2$$

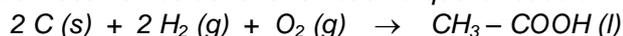
5.- El calor de combustión del ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ , es  $-874 \text{ KJ/mol}$ . Sabiendo que las entalpías de formación estándar del  $\text{CO}_2(\text{g})$ , y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son, respectivamente  $-393,3$  y  $-285,6 \text{ KJ/mol}$ . Calcula:

- La entalpía estándar de formación del ácido acético empleando la ley de Hess.
- ¿Qué produce más calor, la combustión de 0,5 Kg de carbono o la de 0,5 Kg de ácido acético?.

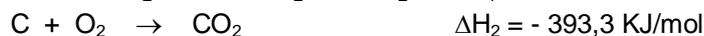
Datos: Masas atómicas:  $\text{C} = 12 \text{ u}$ ;  $\text{O} = 16 \text{ u}$ ;  $\text{H} = 1 \text{ u}$

**Solución:**

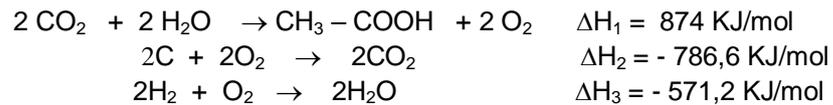
- a) Si hacemos uso de la Ley de Hess hemos de tener en cuenta que la reacción requerida es:



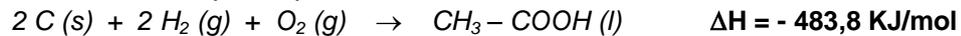
Para ello las reacciones que nos proporcionan los datos del problema son;



Para obtener la reacción de formación del  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  habrá que invertir el sentido de la primera reacción (multiplicar por -1). La segunda reacción multiplicarla por 2 y la tercera reacción habrá que multiplicarla por dos y nos queda:



Sumando las ecuaciones nos queda que:



b) Para comprobar en cuál de los casos se desprende más calor tenemos en cuenta los calores de combustión del carbono y del ácido acético resultando:

$$\frac{12 \text{ g de C}}{500 \text{ g de C}} = \frac{- 393,3 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}} \quad \frac{60 \text{ g de CH}_3\text{-COOH}}{500 \text{ g de CH}_3\text{-COOH}} = \frac{- 874 \text{ KJ}}{y \text{ KJ}}$$

Operando resulta que:

$$\mathbf{X = - 16387,5 \text{ KJ}} \quad \mathbf{Y = - 7283,3 \text{ KJ}}$$

Por lo tanto, se deduce que se desprende más calor cuando quemamos 1 Kg de carbono.

Puntuación máxima por apartado: a) 1,2 puntos; b) 0,8 puntos.

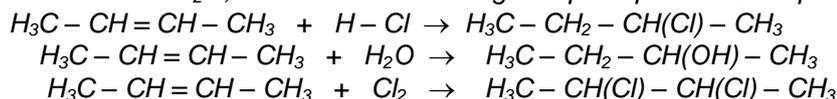
## PROPUESTA B

1.- Responde a las siguientes cuestiones:

- Indica un ejemplo de reacción de adición.
- Formula y nombra dos isómeros de la pentan-2-ona (2-pentanona).
- Indica si el 2-bromobutano presenta isomería geométrica o no. ¿Tendrá carbono asimétrico (quiral)?.
- Indica qué tipo de isomería puede presentar el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno) y formula los isómeros correspondientes.

**Solución:**

- a) Podría ser cualquier reacción entre un hidrocarburo insaturado (alquenos ó alquinos entre otros) con otra molécula sencilla como  $H_2O$ ,  $HCl$  o incluso un halógeno que representamos por  $X_2$  ( $X = F, Cl, Br$  ó  $I$ ).



- b) La fórmula de la pentan-2-ona es;



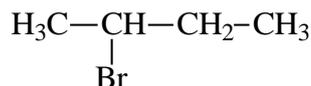
Los isómeros pueden ser de posición:  $H_3C-CH_2-CO-CH_2-CH_3$  (3-pentanona)

Isómero de cadena:  $H_3C-CH(CH_3)-CO-CH_3$  (3-metil-2-butanona)

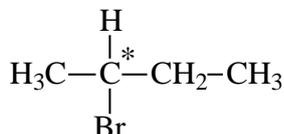
ó bien de función:  $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$  (pentanal)



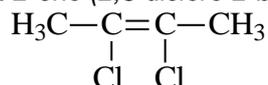
- c) El 2-bromobutano tiene de fórmula:



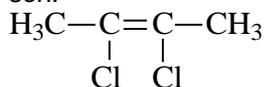
No presenta isomería geométrica, sin embargo, si presenta isomería óptica al poseer un carbono quiral (asimétrico) que señalamos con \*, ya que un átomo de carbono tiene cuatro sustituyentes diferentes.



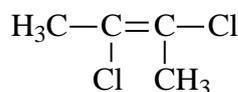
- d) La fórmula de 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno) es:



Este compuesto presenta isomería geométrica (cis-trans) con respecto al doble enlace y los isómeros correspondientes son:

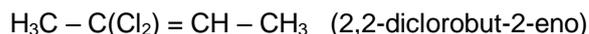


*cis*-2,3-diclorobut-2-eno

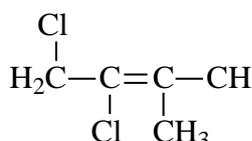
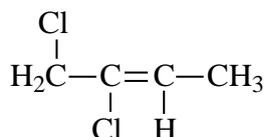


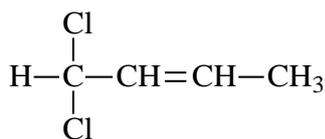
*trans*-2,3-diclorobut-2-eno

También puede presentar isomería de posición:

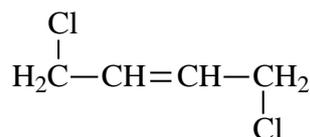


$H_2C(Cl)-C(Cl)=CH-CH_3$  (1,2-diclorobut-2-eno) también con cis y trans





**1,1-dicloro but-2-eno**



**1,4-dicloro but-2-eno**

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

2.- Considerando los valores de  $K_a$  de los ácidos HCN,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{HClO}_2$  y HF, conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- A igual concentración, ¿cuál es el orden de mayor a menor acidez en agua?
- A igual concentración, ¿cuál de ellos presenta una disolución acuosa con menor pH?
- Utilizando el equilibrio de ionización en disolución acuosa ¿cuáles son sus bases conjugadas?
- Nombra cada uno de los ácidos.

Datos:  $K_a$  (aproximada):  $\text{HCN} = 10^{-10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (  ) =  $10^{-5}$ ,  $\text{HClO}_2 = 10^{-2}$ ,  $\text{HF} = 10^{-4}$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) 0,5 puntos; c) 0,6 puntos; d) 0,4 puntos

**Solución.**

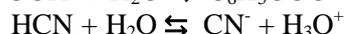
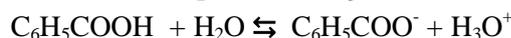
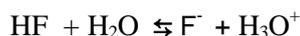
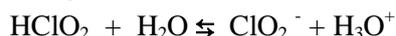
- a) De acuerdo con los datos:  $K_a(\text{HClO}_2) > K_a(\text{HF}) > K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) > K_a(\text{HCN})$ .

El orden de acidez coincide con el orden de  $K_a$ . A mayor  $K_a$  mayor constante de disociación, mayor concentración de protones y mayor acidez. Por tanto el orden de acidez sería:



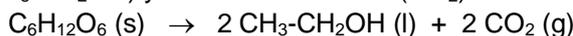
- b) El menor pH corresponde con la mayor concentración de protones  $[\text{H}^+]$ , es decir el ácido de mayor  $K_a$  (el más fuerte) en este caso el **HClO<sub>2</sub>**

- c) Los equilibrios de ionización serían los siguientes:



- d) Ácido cianhídrico (cianuro de hidrógeno); ácido benzoico (ácido bencenocarboxílico); ácido cloroso (dioxoclorato (III) de hidrógeno, ácido dioxoclorico (III)); ácido fluorhídrico (fluoruro de hidrógeno)

3.- Algunas bacterias degradan la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) mediante un proceso denominado fermentación alcohólica, produciendo etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ):



Sabiendo que las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son  $-2815 \text{ kJ/mol}$  y  $-1372 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente:

- Determina, utilizando la Ley de Hess, la energía intercambiada en la fermentación de un mol de glucosa.
- Indica justificando la respuesta si dicha reacción es endotérmica o exotérmica.
- Calcula la cantidad de etanol que se produce en la fermentación de 0,5 Kg de glucosa.

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

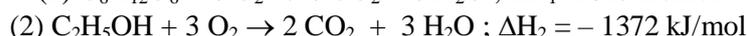
Puntuación máxima por apartado: a) 1,2 puntos; b) 0,2 puntos; c) 0,6 puntos

**Solución:**

- a) La reacción de fermentación de la glucosa es:



Dado que las reacciones de combustión son las siguientes:



(3) puede expresarse como (1) - 2 x (2) luego

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2 \cdot \Delta H_2 = -2815 \text{ kJ} - 2 \cdot (-1372 \text{ kJ}) = -71 \text{ kJ}$$

- b) La reacción es exotérmica. Pues la entalpía de la reacción es negativa y por tanto se desprende calor.

c) Peso molecular del  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180 \text{ u}$

0,5Kg son 500 gramos, por lo que el número de moles de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  será  $500/180 = 2,78$  moles

Por tanto, se desprenderán  $71,0 \text{ kJ/mol} \times 2,78 \text{ moles} = 197,40 \text{ KJ}$ .

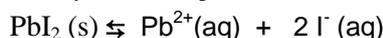
- 4.- a) Escriba el equilibrio de solubilidad del yoduro de plomo (II) ( $\text{PbI}_2$ )  
 b) Calcule la solubilidad en agua del yoduro de plomo (II).  
 c) Explique, justificando la respuesta, hacia dónde se desplaza el equilibrio de precipitación si añadimos a una disolución saturada de  $\text{PbI}_2$  volúmenes de otra disolución de  $\text{PbSO}_4$ . ¿Se disolverá más o menos el yoduro de plomo (II)?

Datos:  $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 1.4 \times 10^{-8}$

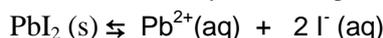
Puntuación máxima por apartado: a) 0,6 puntos; b) 0,8 puntos; c) 0,6 puntos

### Solución.

a) El equilibrio en disolución acuosa del yoduro de plomo es:



b) El balance de equilibrio en disolución acuosa del yoduro de plomo es:



C. inicial:  $C_0$                       0                      0

C. final:                                      S                      2S

La solubilidad de esta sal es la concentración de iones "libres". En la expresión de la constante de equilibrio, no debe aparecer la concentración del sólido, por eso el producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

Despejando en la expresión nos queda:

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

c) El equilibrio se desplazará hacia la izquierda por efecto de ión común y Le Chatelier y por tanto el precipitado se disolverá menos, será más insoluble.

5.- Dados los siguientes potenciales de reducción estándar:

$$E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}; E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}; E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

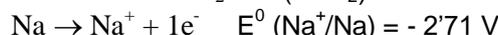
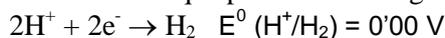
Responda justificando la respuesta a las siguientes cuestiones y escriba en caso afirmativo la reacción global así como el potencial de la reacción global correspondiente

- a) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución acuosa de ácido clorhídrico.  
 b) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución de ácido clorhídrico?  
 c) ¿Podrá reducir el sodio metálico (Na) a los iones  $\text{Cu}(\text{II})$ ?

Puntuación máxima por apartado: a) 0,8 puntos; b) 0,8 puntos; c) 0,4 puntos

### Solución.

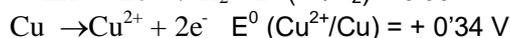
a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



Para la reacción global,  $\text{Na} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2$ , el  $\Delta E_0 = (0,00) + (+2,71) = +2,71 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs  $\Delta G_0$  y el valor y signo de  $\Delta E_0$  podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá:  $\Delta E_0 > 0$  lo que implica que  $\Delta G_0 < 0$ . Así pues, el proceso anterior es espontáneo por lo que cabe prever que sí se desprenderá hidrógeno cuando se introduzca una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

b) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

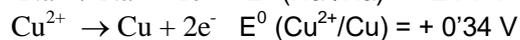
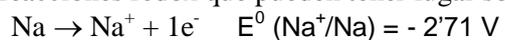


Para la reacción global,  $\text{Cu} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$ , el  $\Delta E_0 = (0,00) + (-0,34) = -0,34 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs,  $\Delta G_0$ , y el valor y signo de  $\Delta E_0$  podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá:  $\Delta E_0 < 0$  lo que implica que  $\Delta G_0 > 0$ . Por consiguiente, **el proceso anterior no es espontáneo por lo que no se**

**desprenderá hidrógeno** cuando se introduzca una barra de cobre en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

c) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:



Para la reacción global,  $2 \text{Na} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Cu}$ , el  $\Delta E_0 = (+ 2'71) + (+ 0'34) = +3'05 \text{ V}$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs,  $\Delta G_0$ , y el valor y signo de  $\Delta E_0$  podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá:  $\Delta E_0 > 0$  lo que implica que  $\Delta G_0 < 0$ . En consecuencia, el proceso anterior es espontáneo por lo que el sodio metálico sí podrá reducir a los iones Cu(II) a cobre metálico.