

### OPCIÓN A

**Pregunta A1.-** Considere los compuestos  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{HF}$  e indique razonadamente:

- Qué tipo de enlace presentan.
- Cuál o cuáles son polares.
- Aquéllos compuestos con enlace de hidrógeno.
- Cuál de ellos es más ácido, basándose en criterios de electronegatividad.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Los tres son compuestos covalentes porque están formados por uniones entre átomos no metálicos.

b) El  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HF}$  son polares ya que los enlaces entre  $\text{H}-\text{F}$  y  $\text{H}-\text{N}$  son enlaces muy polarizados; además en el  $\text{NH}_3$ , al tener el N electrones libres, su geometría es piramidal y su momento dipolar es distinto de cero.

El  $\text{CH}_4$ , al tener una geometría tetraédrica y ser todos sus enlaces  $\text{H}-\text{C}$ , su momento dipolar es nulo y por lo tanto es una molécula apolar.

c) Para que se forme un enlace de hidrógeno, los átomos que atraen al H deben ser muy electronegativos, siendo estos átomos el N, O y F.

Por tanto, las moléculas del ejercicio que pueden formar enlaces de Hidrógeno son el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HF}$ .

d) La electronegatividad para los elementos C, N y F es en orden decreciente:  $\text{F} > \text{N} > \text{C}$ .

Si tenemos en cuenta que un ácido en una disolución da  $\text{H}^+$  y una base conjugada; podemos ver que los aniones (bases conjugadas) que resultan de estas moléculas son  $\text{F}^-$ ;  $\text{NH}_2^-$ ;  $\text{CH}_3^-$ .

También sabemos que la estabilidad (menor capacidad de reaccionar) de estas bases conjugadas dependerá del átomo que lleva la carga negativa, de modo que cuanto más electronegativo sea, mayor será la estabilidad de la base conjugada y menor será su tendencia a reaccionar con un  $\text{H}^+$  y así regenerar el ácido. La base conjugada más estable es la que proviene del ácido más fuerte, en este caso el  $\text{HF}$ .

Para determinar la mayor acidez o basicidad de los otros dos elementos, podemos concluir que a mayor electronegatividad, mayor es la estabilidad de su base conjugada, y en este caso como el N es más electronegativo que el C, la base conjugada más estable es  $\text{NH}_2^-$  y luego  $\text{CH}_3^-$ .

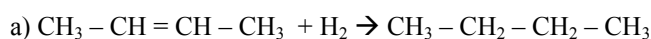
Por tanto, y teniendo en cuenta la electronegatividad, la acidez de estos tres compuestos es:



**Pregunta A2.-** Formule las reacciones propuestas, indicando de qué tipo son, nombrando los productos orgánicos obtenidos e identificando al mayoritario.

- But-2-eno con hidrógeno en presencia de un catalizador.
- Butanal con hidruro de litio y aluminio (condiciones reductoras).
- Butan-2-ol con ácido sulfúrico en caliente.
- Ácido propanoico con etanol, en presencia de ácido sulfúrico.

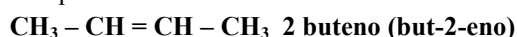
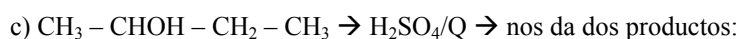
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos



Es una reacción de adición y el producto orgánico que sale es el **butano**.



Es una reacción de reducción y el producto orgánico que sale como producto es el **butanol (butan-1-ol)**





Es una reacción de deshidratación (eliminación)

En este caso el compuesto mayoritario que sale es el 2 buteno porque se cumple una regla (de Saytzeff) que dice que cuando se produce una deshidratación y se forma un alqueno, el doble enlace se produce preferentemente hacia el C más sustituido; también podemos decir (es más fácil verlo) que el H sale del C adyacente al grupo funcional con menos hidrógenos.

En este caso el grupo funcional está en el C 2 y el carbono adyacente a este con menos H es el C 3, por lo tanto el doble enlace se forma entre estos dos C.



Es una reacción de esterificación y el producto orgánico que sale es el **propanoato de etilo**

**Pregunta A3.-** Para la reacción elemental  $\text{A(g)} + 2 \text{B(g)} \rightarrow 3 \text{C(g)}$ :

- Escriba la expresión de su ley de velocidad. ¿Cuál es el orden total de la reacción?
- Indique razonadamente cuáles son las unidades de su constante de velocidad.
- ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción una disminución de temperatura a volumen constante?
- Si en un momento determinado se alcanzase el estado de equilibrio, indique cómo variarían las cantidades de reactivo si aumentase la presión. ¿Y si se elimina C del medio de reacción?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Como es una reacción elemental, los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes parciales de reacción:

$$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$$

El orden de la reacción es la suma de los órdenes parciales:  $1 + 2 = 3$ .

b) Para saber que unidades tiene la constante de equilibrio lo que hacemos es despejar la k de la ecuación y ver las unidades que nos da:

$$k = \frac{v}{[\text{A}][\text{B}]^2}$$

como las unidades de la velocidad son:  $v = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y los de la concentración de los reactivos es:  $[\text{A}] = [\text{B}] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$k = \frac{v}{[\text{A}][\text{B}]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = \text{mol}^{-2} \text{l}^2 \text{s}^{-1}$$

c) Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , la constante cinética es directamente proporcional a la temperatura; por tanto, si la temperatura baja, producirá un descenso de la k y como la constante cinética es directamente proporcional a la velocidad, la velocidad de reacción también disminuirá.

d) Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la presión, según Le Chatelier, el sistema se desplazará hacia donde menos moles gaseosas hay; en este caso, vemos que hay los mismos moles gaseosos tanto de productos como de reactivos, y por tanto **un aumento de la presión no altera el equilibrio de la reacción**.

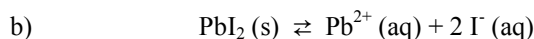
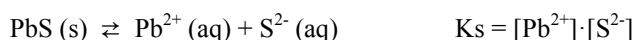
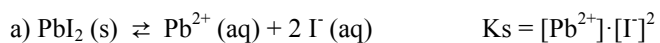
Con respecto a la [C] y sabiendo que  $K_c = \frac{[\text{C}]^3}{[\text{A}][\text{B}]^2}$ ; si disminuye la concentración del producto (C), para restablecer el equilibrio, la reacción se tiene que desplazar hacia la producción de este producto, por tanto **hacia la derecha**.

**Pregunta A4.-** Se dispone de una disolución que contiene iones yoduro e iones sulfuro. A esa disolución se le añade gota a gota una disolución de nitrato de plomo (II).

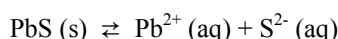
- Escriba los equilibrios de solubilidad de las dos sales de plomo (II).
- Calcule las solubilidades molares de ambas sales.
- ¿Qué ocurrirá si a una disolución saturada de sulfuro de plomo (II) se le añade un exceso de disolución de nitrato de plomo (II)? Razone su respuesta.

Datos:  $K_s(\text{yoduro de plomo (II)}) = 1,0 \times 10^{-8}$ ;  $K_s(\text{sulfuro de plomo (II)}) = 4,0 \times 10^{-29}$ .

Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1'36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{4 \cdot 10^{-29}} = 6'32 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^{-}$  al disolver el nitrato de plomo II, al añadirse a la disolución saturada del sulfuro de plomo II, se produce efecto del ión común y por ese efecto se produce un aumento de la concentración del ión de  $\text{Pb}^{2+}$ . Al aumentar la concentración del ión de plomo, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda para formar PbS y como consecuencia **se producirá un precipitado de sulfuro de plomo II**

**Pregunta A5.-** Utilice los potenciales estándar de reducción que se adjuntan y responda razonadamente a cada apartado, ajustando las reacciones correspondientes y determinando su potencial.

a) ¿Se estropeará una varilla de plata si se emplea para agitar una disolución de sulfato de hierro (II)?

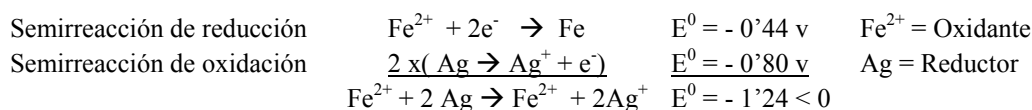
b) Si el cobre y el cinc se tratan con un ácido, ¿se desprenderá hidrógeno molecular?

c) Describa el diseño de una pila utilizando como electrodos aluminio y plata. Indique qué reacción ocurre en cada electrodo y calcule su potencial.

Datos.  $E^0$  (V):  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$ ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$ ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$ ;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,67$ .

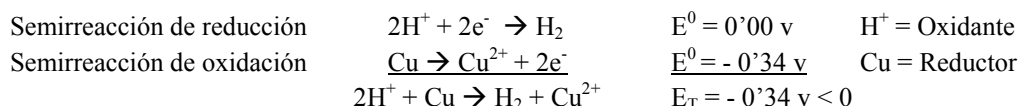
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).

a) Teniendo en cuenta los potenciales de reducción que nos dan como dato, y como la plata se está oxidando en este caso:

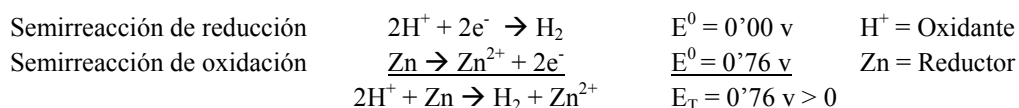


Como nos da un potencial total negativo, lo que indica que no es una reacción espontánea, podemos decir que **la varilla de plata no se estropeará** ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  no tiene suficiente poder oxidante como para oxidar la plata.

b) Para que se desprenda  $\text{H}_2$  las reacciones que se tienen que producir son:



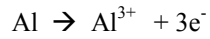
Al ser una reacción no espontánea, cuando el cobre se trata con un ácido, **no se produce  $\text{H}_2$**



Como es una reacción espontánea, en este caso, el cinc cuando se trata con un ácido **sí produce  $\text{H}_2$**

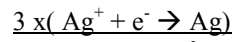
c) Podemos dibujar una pila o podemos indicarlo:

Semirreacción de oxidación:

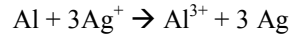


$$E^0 = 1'67 \text{ v}$$

Semirreacción de reducción:

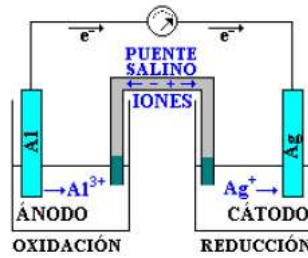
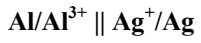


$$E^0 = 0'80 \text{ v}$$



$$E^0 = 2'67 \text{ v} > 0$$

La pila se puede representar:



### OPCIÓN B

**Pregunta B1.-** Dados los siguientes elementos: A ( $Z = 11$ ), B ( $Z = 17$ ) y C ( $Z = 20$ ).

a) Para cada uno de ellos, escriba su configuración electrónica e indique el nombre y el símbolo del elemento que está situado en el mismo grupo y en el periodo anterior.

b) Justifique qué ion,  $B^-$  o  $C^{2+}$ , tiene menor radio.

c) Indique razonadamente cuántos electrones con  $m = 0$  (número cuántico magnético) tiene el elemento A.

d) ¿Cuál de los elementos dados necesita más energía para convertirse en un ion monopositivo? Razone su respuesta.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a)

Nº atómico y símbolo	Configuración electrónica	Símbolo elemento mismo grupo y periodo anterior	Nombre elemento mismo grupo y periodo anterior
Na ( $Z = 11$ )	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Li	Litio
Cl ( $Z = 17$ )	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	F	Flúor
Ca ( $Z = 20$ )	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	Mg	Magnesio

b) Las dos son isoelectrónicas:  $C^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $B^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Pero en cuanto al tamaño, al tener más protones el C que el B, lo que ocurre es que los protones del núcleo atraen con más fuerza a los electrones y por tanto el tamaño del ión es menor:  $C^{2+} < B^-$

c) Na ( $Z = 11$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  en el subnivel 1s:  $(1, 0, 0, \pm 1/2) \rightarrow 2e^-$  en el subnivel 1s  
 subnivel 2s:  $(2, 0, 0, \pm 1/2) \rightarrow 2e^-$  en el subnivel 2s  
 subnivel 2p:  $(2, 1, 0, \pm 1/2) \rightarrow 2e^-$  en el subnivel 2p  
 subnivel 3s:  $(3, 0, 0, \pm 1/2) \rightarrow 1e^-$  en el subnivel 3s

En total hay 7  $e^-$  con número magnético  $m = 0$ .

d) El Cloro ya que es un no metal y es más electronegativo que los metales y atrae electrones para alcanzar la configuración de gas noble, mientras que los no metales tienden a ceder electrones y por esa misma razón necesitará más energía para convertirse en un ión monopositivo.

**Pregunta B2.-** Para el 2-metilbut-1-eno:

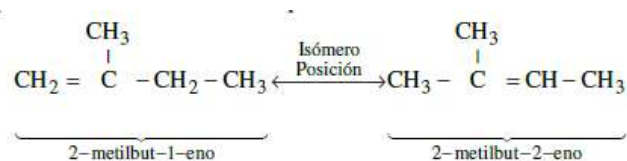
a) Formule y nombre un isómero de posición.

b) Escriba la reacción de 2-metilbut-1-eno con cloruro de hidrógeno, nombrando los productos e indicando qué tipo de reacción es.

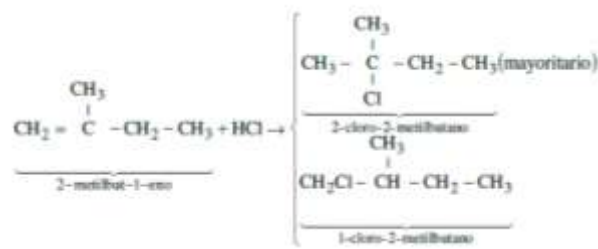
c) Escriba una reacción en la que se obtenga 2-metilbut-1-eno como producto mayoritario, a partir del reactivo necesario en presencia de ácido sulfúrico/calor. Nombre el reactivo. ¿De qué tipo de reacción se trata?

Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).

a) Una isomería de posición es la que resulta de colocar los grupos funcionales en posiciones diferentes dentro de la misma cadena.

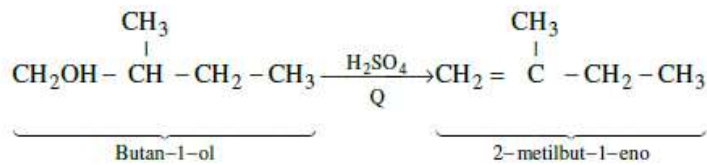


b) Es una reacción de adición en donde pueden formarse dos compuestos distintos:



Siendo el producto mayoritario el que une el H del HCl al C con mayor número de átomos de hidrógeno (Regla de Markovnikov).

c) Es una reacción de eliminación

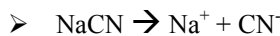


**Pregunta B3.-** En un laboratorio se dispone de disoluciones acuosas de cianuro de sodio, ácido nítrico y cloruro de calcio. Todas ellas tienen la misma concentración. Indique razonadamente, de forma cualitativa:

- Cuál será la de mayor pH y cuál la de mayor pOH.
- Cuál o cuáles de ellas tendrán pOH = 7.
- Cuál o cuáles podrían tener pH = 4.
- Cuál o cuáles de ellas podrían tener pOH = 3. Dato. pKa: HCN = 9,3.

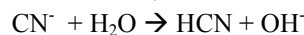
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a)



El cianuro de sodio es una sal que procede de un ácido muy débil (HCN) y de una base muy fuerte (NaOH)

$\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$  en este caso, el  $\text{CN}^-$  es una base conjugada fuerte que puede hidrolizarse para volver a dar el ácido:



$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ; el  $\text{Na}^+$  es un ácido conjugado débil que no puede sufrir hidrólisis.

Por tanto una disolución de NaCN dará un pH > 7.

- $\text{HNO}_3$ . Es un ácido fuerte y por eso se disocia totalmente y por tanto nos da un pH < 7  
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

- $\text{CaCl}_2$  es una sal que procede de un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte ( $\text{Ca(OH)}_2$ )

El  $\text{Ca}^{2+}$  es el ácido conjugado del  $\text{Ca(OH)}_2$  y como la base es una base fuerte, el  $\text{Ca}^{2+}$  es un ácido conjugado débil que no se hidroliza.

Por otro lado, el  $\text{Cl}^-$  es una base conjugada débil porque procede de un ácido fuerte (HCl) y tampoco se hidroliza.

El pH de esta disolución será neutra: pH = 7

Teniendo en cuenta lo anterior, **la disolución de mayor pH será la de NaCN y la de menor pH la de  $\text{HNO}_3$**

b) Tendrá pOH = 7 la disolución neutra,  $\text{CaCl}_2$

c) La disolución ácido, la de  $\text{HNO}_3$

d) Será la disolución básica, la de NaCN

**Pregunta B4.-** Para la reacción  $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ ,  $K_c = 5$  a  $530^\circ\text{C}$ . Se hacen reaccionar 2,0 mol de CO con 2,0 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Calcule la composición molar en el equilibrio.
  - Prediga razonadamente qué ocurrirá si se añade 1 mol de  $\text{H}_2$  al medio de reacción en equilibrio del apartado a). Demuestre numéricamente que su predicción es acertada.
  - La reacción es exotérmica. Indique razonadamente cómo influirán en la misma una disminución de la temperatura y el empleo de un catalizador.
- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

a) Hacemos la tabla en la que comparamos los moles iniciales con los moles en el equilibrio:

	CO (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
n <sub>0</sub>	2		2		-		-
n <sub>eq</sub>	2 - x		2 - x		x		x

La  $K_c$  en el equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

No sabemos el volumen, podemos poner 1 L o como en la reacción del ejercicio no hay variación de moles, podemos indicar que la  $K_c$  se puede expresar en función del nº de moles en el equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{n(\text{CO}_2)}{V} \frac{n(\text{H}_2)}{V}}{\frac{n(\text{CO})}{V} \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V}} = \frac{n(\text{CO}_2)n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})n(\text{H}_2\text{O})}$$

$5 = \frac{x^2}{(2-x)^2} \rightarrow 4x^2 - 20x + 20 = 0 \rightarrow x = 1,38 \text{ mol}$  (la ecuación de 2º orden nos da otra solución pero no es válida)

**En el equilibrio habrá:  $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2 - 1,38 = 0,62 \text{ mol}$ ;  $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 1,38 \text{ mol}$**

b) Si aumentamos un mol de  $\text{H}_2$  se produce una perturbación en el equilibrio y para contrarrestar dicha perturbación, según Le Chatelier, la reacción se producirá hacia la izquierda hasta que se restablezca el equilibrio

En estas condiciones el equilibrio será:

	CO (g)	+	H <sub>2</sub> O (g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
n <sub>0</sub>	0,62		0,62		1,38		1,38 + 1
n <sub>eq</sub>	0,62 + x		0,62 + x		1,38 - x		2,38 - x

Volvemos a hallar el valor de x, que representa los moles que han desaparecido de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  para convertirse en CO y  $\text{H}_2\text{O}$  teniendo en cuenta que la constante no cambia ya que no ha habido cambio de temperatura

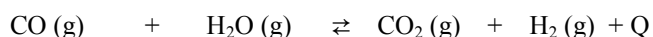
$$5 = \frac{(0,62+x)^2}{(1,38-x)(2,38-x)} \rightarrow 4x^2 - 20,04x + 16,02 = 0 \rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

En el equilibrio, el nº de moles será:  **$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,62 + 1 = 1,62 \text{ mol}$ ;**

$$\mathbf{n(\text{CO}_2) = 1,38 - 1 = 0,38 \text{ mol}}$$

$$\mathbf{n(\text{H}_2) = 2,38 - 1 = 1,38 \text{ mol}}$$

c) Si la reacción es exotérmica tendremos que:



Según Le Chatelier, al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza hacia el sentido en que la reacción es exotérmica (hacia los productos), es decir hacia la derecha.

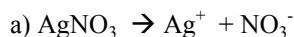
El empleo de un catalizador no modifica las condiciones de equilibrio de la reacción, solo modifica la velocidad de reacción.

**Pregunta B5.-** Se hace pasar una corriente de 1,5 A durante 3 horas a través de una celda electroquímica que contiene un litro de disolución de  $\text{AgNO}_3$  0,20 M. Se observa que se desprende oxígeno molecular.

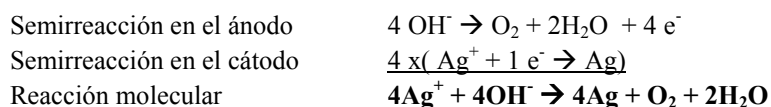
- Escriba y ajuste las reacciones que se producen en cada electrodo, indicando de qué reacción se trata y en qué electrodo tiene lugar. Escriba la reacción molecular global.
- Calcule los moles de plata depositados y la concentración de ion metálico que queda finalmente en disolución.
- Calcule el volumen de oxígeno que se desprende en este proceso, medido a 273 K y 1 atm.

Datos.  $F = 96485 \text{ C}$ .  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).



El  $\text{Ag}^+$  se reduce produciendo Ag colocándose en el cátodo; y como se desprende  $\text{O}_2$ , en el ánodo se producirá la oxidación de los iones  $\text{OH}^-$  procedentes del  $\text{H}_2\text{O}$



$$b) n(\text{Ag}) = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{\frac{1,5 \text{ C}}{\text{s}} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ s}}{96485 \text{ C}} = \mathbf{0'168 \text{ mol}}$$

Como teníamos 0'2 mol iniciales de  $\text{AgNO}_3$ , los moles de  $\text{Ag}^+$  que quedan en la disolución son:

$$0'2 - 0'168 = 0'032 \text{ mol y la concentración molar será: } [\text{Ag}^+] = \frac{n^\circ \text{ moles}}{\text{L disolución}} = \frac{0'032 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0'032 \text{ mol/l}}$$

c) Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{e}^-)} = \frac{1}{4} \rightarrow n(\text{O}_2) = \frac{1 \cdot Q}{4 \cdot F} = \frac{1 \cdot 1'5 \cdot 3 \cdot 3600}{4 \cdot 96485} = \mathbf{0'042 \text{ mol}}$$

$$\text{Y usando la ecuación de los gases ideales: } V = \frac{n R T}{P} = \frac{0'042 \cdot 0'082 \cdot 273}{2} = \mathbf{0'94 \text{ L}}$$