

## 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.
- Aquélos 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  $\text{N}$  electrones libres, su geometría es piramidal y su momento dipolar es distinto de cero.

El  $\text{CH}_4$ , tiene enlaces  $\text{C} - \text{H}$  que son prácticamente apolares y al tener una geometría tetraédrica la suma de sus polaridades da como resultado un momento dipolar nulo y por lo tanto es una molécula apolar.

c) Para que se forme un enlace de hidrógeno, los átomos que atraen al  $\text{H}$  deben ser muy electronegativos, siendo estos átomos el  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  y  $\text{F}$ . 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  $\text{C}$ ,  $\text{N}$  y  $\text{F}$  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  $\text{N}$  es más electronegativo que el  $\text{C}$ , la base conjugada más estable es  $\text{NH}_2^-$  y luego  $\text{CH}_3^-$ .

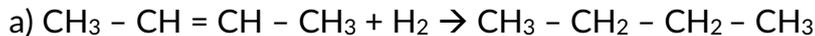
Por tanto, y teniendo en cuenta la electronegatividad, la acidez de estos tres compuestos es:



**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.

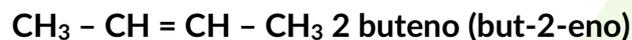
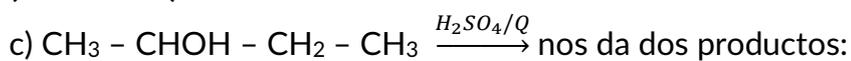
**Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos**



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

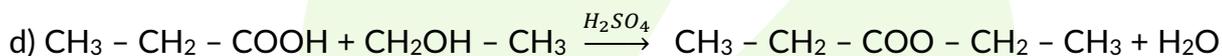


Es una reacción de **reducción** y el producto orgánico que sale como producto es el **butanol (butan-1-ol)**



Es una reacción de **eliminación por deshidratación de un alcohol**

En este caso el compuesto mayoritario que sale es el 2 buteno porque se cumple la regla de Saytzeff que dice que cuando se produce una deshidratación y se forma un alqueno, 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  $\text{A}(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) \rightarrow 3 \text{C}(\text{g})$ :

- 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:

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

c) Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , 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.

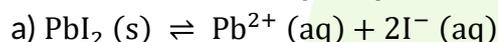
Con respecto a la [C], si se elimina (C), para restablecer el equilibrio, la reacción se tiene que desplazar hacia la producción de este producto, por tanto hacia la derecha.

**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).**

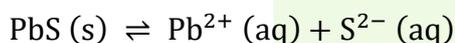
- Escriba los equilibrios de solubilidad de las dos sales de plomo (II).
- Calcule las solubilidades molares de ambas sales.
- ¿Qué ocurrirá si a una disolución saturada de sulfuro de plomo (II) se le añade un exceso de disolución de nitrato de plomo (II)? Razone su respuesta.

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

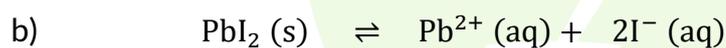
**Puntuación máxima por apartado:** 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c)



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$



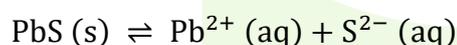
$C_{\text{eq}}$

-

s

s

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



$C_{\text{eq}}$

-

s

s

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

c)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^{-}$  al disolver el nitrato de plomo II y al añadirlo a la disolución saturada del sulfuro de plomo II, se produce el efecto del ion común, y como consecuencia un aumento de la concentración del ion de  $\text{Pb}^{2+}$ .

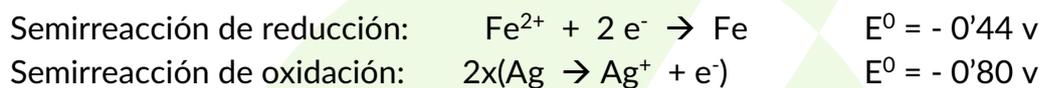
Al aumentar la concentración del ion de plomo, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, hacia la formación de PbS y como consecuencia se producirá una disminución de la solubilidad de la sal.

**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.**

- ¿Se estropeará una varilla de plata si se emplea para agitar una disolución de sulfato de hierro (II)?
- Si el cobre y el cinc se tratan con un ácido, ¿se desprenderá hidrógeno molecular?
- Describa el diseño de una pila utilizando como electrodos aluminio y plata. Indique qué reacción ocurre en cada electrodo y calcule su potencial.

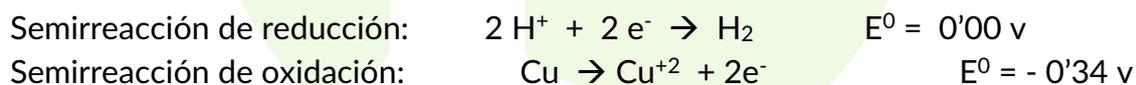
**Datos.  $E^0$  (V):  $Ag^+/Ag = 0,80$ ;  $Cu^{2+}/Cu = 0,34$ ;  $Fe^{2+}/Fe = -0,44$ ;  $Zn^{2+}/Zn = -0,76$ ;  $Al^{3+}/Al = -1,67$ . Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).**

a) Teniendo en cuenta los potenciales de reducción que nos dan y que el enunciado nos pregunta si la plata se estropeará, es decir, si se oxida. Por tanto:

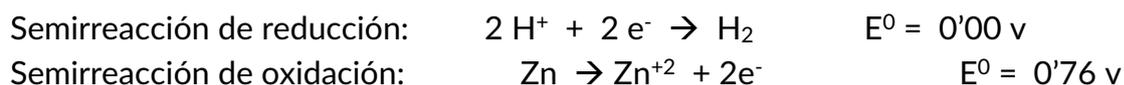


Para que se llevara a cabo la reacción, debería ser espontánea, es decir, el  $E^0 > 0$  y no es el caso, luego podemos decir que la varilla de plata no se estropeará ya que el  $Fe^{2+}$  no tiene suficiente poder oxidante como para oxidar a la plata.

b) Para que se desprenda  $H_2$  las reacciones que se tienen que producir son:

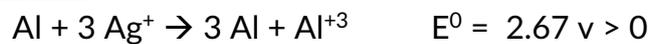


Al ser una reacción no espontánea, cuando el cobre se trata con un ácido, **no se produce  $H_2$**



En este caso, como es una reacción espontánea, el cinc cuando se trata con un ácido **sí produce  $H_2$**

c) En este apartado podemos dibujar la pila o podemos indicarlo:



La pila la podemos representar:



Si la dibujamos, nos quedaría:



## OPCIÓN B

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

- 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.
- Justifique qué ion,  $B^-$  o  $C^{2+}$ , tiene menor radio.
- Indique razonadamente cuántos electrones con  $m = 0$  (número cuántico magnético) tiene el elemento A.
- ¿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:  $C^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  y  $B^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

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 ion es menor:

$C^{2+} < B^-$

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

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 por lo que atrae electrones para alcanzar la configuración de gas noble al contrario que los no metales tienden a ceder electrones.

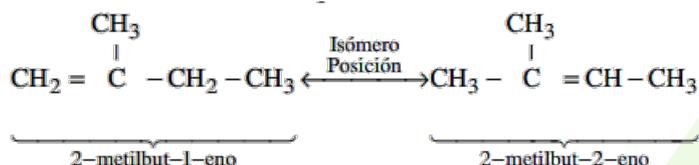
Por esa razón, el cloro necesitará más energía para convertirse en un ion monopositivo.

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

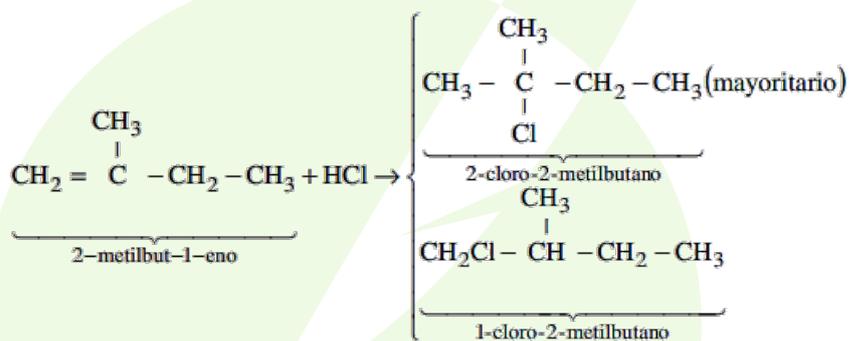
- Formule y nombre un isómero de posición.
- Escriba la reacción de 2-metilbut-1-eno con cloruro de hidrógeno, nombrando los productos e indicando qué tipo de reacción es.
- Escriba una reacción en la que se obtenga 2-metilbut-1-eno como producto mayoritario, a partir del reactivo necesario en presencia 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.

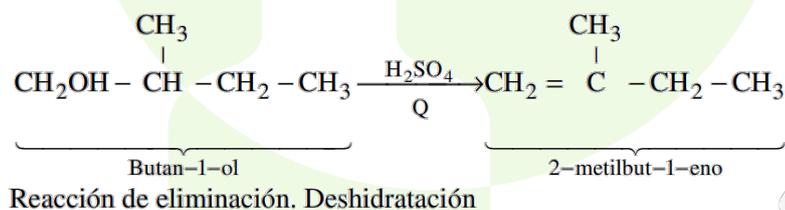


b) Es una reacción de adición en donde pueden formarse dos compuestos distintos:



Siendo el producto mayoritario el 2-cloro-2-metilbutano ya que el H del HCl se une 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.

Antes de contestar a las preguntas vamos a ver qué ocurre con las disoluciones del ejercicio:



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

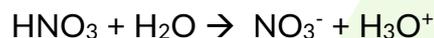
$\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$  en este caso, el  $\text{CN}^-$  es una base conjugada fuerte que puede hidrolizarse para volver a dar el ácido:



$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ; 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



- $\text{CaCl}_2$  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:

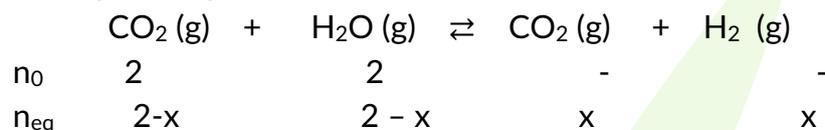
- La disolución de mayor pH será la de NaCN y la de menor pH la de  $\text{HNO}_3$
- Tendrá pOH = 7 la disolución neutra,  $\text{CaCl}_2$
- La disolución ácido, la de  $\text{HNO}_3$
- Será la disolución básica, la de NaCN

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  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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:



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  $1 \text{ L}$  o como vemos que en la reacción no hay variación de moles, también podemos indicar que la  $K_c$  se puede expresar en función del nº de moles en el equilibrio

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

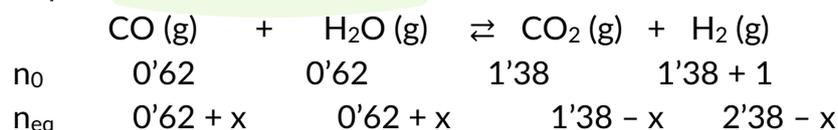
$$5 = \frac{x^2}{(2-x)^2} \rightarrow 4x^2 - 20x + 20 = 0 \rightarrow x = 1'38 \text{ mol}$$

(la ecuación tiene otra solución pero no es válida para el ejercicio de equilibrio)

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 moverá hacia la izquierda hasta que se restablezca el equilibrio.

Hacemos la tabla de equilibrio

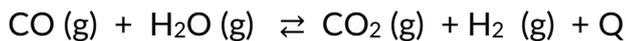


Volvemos a calcular el valor de  $x$ , que son los moles que se han disociado del  $\text{H}_2$  y del  $\text{CO}_2$  para convertirse en CO y  $\text{H}_2\text{O}$ , teniendo en cuenta que la constante no cambia, ya que no ha habido un cambio de temperatura.

$$5 = \frac{(0'62 + x)^2}{(1'3 - x)(2'38 - x)} \rightarrow 4x^2 - 20'04x + 16'02 = 0 \rightarrow x = 0'99 \text{ mol} \approx 1 \text{ mol}$$

En el equilibrio, el nº de moles será:  $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0'62 + 1 = 1'62 \text{ mol}$   
 $n(\text{CO}_2) = 1'38 - 1 = 0'38 \text{ mol}$   
 $n(\text{H}_2) = 2'38 - 1 = 1'38 \text{ mol}$

c) Si la reacción es exotérmica que en la reacción ocurre:



Según Le Chatelier, al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza hacia el sentido en que la reacción es exotérmica, luego se desplaza hacia la formación de los productos.

Con respecto al empleo de un catalizador, en este caso no se modifica las condiciones del equilibrio, solo se 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 y por lo tanto se encuentra en el cátodo; y como se desprende  $\text{O}_2$ , en el ánodo se produce la oxidación de los iones  $\text{OH}^-$  procedentes del  $\text{H}_2\text{O}$ .



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

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

$$0'2 - 0'168 = 0'032 \text{ y la concentración molar de } \text{Ag}^+ \text{ es:}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n^\circ \text{ moles}}{L} = \frac{0'032 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0'032 \text{ mol/l}$$

c) Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\frac{n(O_2)}{n(e^-)} = \frac{1}{4} \rightarrow n(O_2) = \frac{1 Q}{4 F} = \frac{1 \cdot 1'5 \cdot 3 \cdot 3600}{4 \cdot 96485} = 0'042 \text{ mol}$$

Y utilizando la ecuación de los gases ideales, calculamos el volumen:

$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{0'042 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm Lmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{2 \text{ atm}} = 0'94 \text{ L}$$

