

### INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos partes. En la **primera parte** se propone un conjunto de cinco cuestiones de las que el alumno resolverá únicamente tres. La **segunda parte** consiste en dos opciones de problemas, A y B. Cada una de ellas consta de dos problemas; el alumno podrá optar por una de las opciones y resolver los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir un problema de cada opción. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

**TIEMPO:** una hora y treinta minutos

### PRIMERA PARTE

**Cuestión 1.-** Dadas las siguientes sustancias: CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO y HF:

- Escriba las estructuras de Lewis de sus moléculas.
- Explique sus geometrías por la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de Valencia o por la Teoría de Hibridación.
- Justifique cuáles de estas moléculas tienen momento dipolar distinto de cero.
- Justifique cuáles de estas sustancias presentan enlace de hidrógeno.

Datos. Números atómicos (Z): H = 1; C = 6; O = 8; F = 9; S = 16 y Cl = 17

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 2.-** Considere la combustión de tres sustancias: carbón, hidrógeno molecular y etanol.

- Ajuste las correspondientes reacciones de combustión.
- Indique cuáles de los reactivos o productos de las mismas tienen entalpía de formación nula.
- Escriba las expresiones para calcular las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación.
- Escriba la expresión de la entalpía de formación del etanol en función únicamente de las entalpías de combustión de las reacciones del apartado a).

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 3.-** Dadas las constantes de acidez de las especies químicas CH<sub>3</sub>COOH, HF, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- Ordene las cuatro especies de mayor a menor acidez.
- Escriba sus correspondientes reacciones de disociación ácida en disolución acuosa.
- Identifique sus bases conjugadas y ordénelas de mayor a menor basicidad.
- Escriba la reacción de transferencia protónica entre la especie química más ácida y la base conjugada más básica.

Datos. K<sub>a</sub> (CH<sub>3</sub>COOH) = 1,8 × 10<sup>-5</sup>; K<sub>a</sub> (HF) = 7,2 × 10<sup>-4</sup>; K<sub>a</sub> (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 1,2 × 10<sup>-2</sup>; K<sub>a</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) = 5,5 × 10<sup>-10</sup>

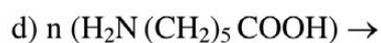
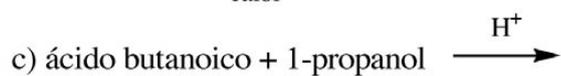
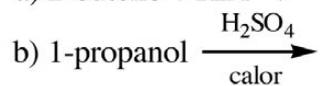
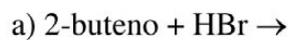
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 4.-** Dado el equilibrio C (s) + H<sub>2</sub>O (g) ⇌ CO (g) + H<sub>2</sub> (g), justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La expresión de la constante de equilibrio K<sub>P</sub> es:  $K_P = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{\{p(\text{C}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})\}}$
- Al añadir más carbono, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- En esta reacción, el agua actúa como oxidante.
- El equilibrio se desplaza hacia la izquierda cuando aumenta la presión total del sistema.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 5.-** Complete las siguientes reacciones, escribiendo las fórmulas semidesarrolladas de todos los compuestos orgánicos. Nombre todos los productos obtenidos e indique el tipo de reacción orgánica de que se trata en cada caso.



Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

www.yoquieroaprobar.es

## SEGUNDA PARTE

### OPCIÓN A

**Problema 1.-** En la reacción de combustión del metanol líquido se produce  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Sabiendo que el metanol tiene una densidad de  $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , calcule:

- La entalpía estándar de combustión del metanol líquido.
- La energía desprendida en la combustión de 1 L de metanol.
- El volumen de oxígeno necesario para la combustión de 1 L de metanol, medido a  $37^\circ\text{C}$  y 5 atm.

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1.

Entalpías estándar de formación en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : metanol (l) =  $-239$ ;  $\text{CO}_2(\text{g}) = -393$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -294$ .

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

**Problema 2.-** Se disuelven 2,3 g de ácido metanoico en agua hasta un volumen de  $250 \text{ cm}^3$ . Calcule:

- El grado de disociación y el pH de la disolución.
- El volumen de hidróxido de potasio 0,5 M necesario para neutralizar  $50 \text{ cm}^3$  de la disolución anterior.

Datos:  $K_a = 1,8\cdot 10^{-4}$ ; Masas atómicas: C = 12, O = 16, H = 1

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

### OPCIÓN B

**Problema 1.-** Una mezcla de 2 moles de  $\text{N}_2$  y 6 moles de  $\text{H}_2$  se calienta hasta  $700^\circ\text{C}$  en un reactor de 100 L, estableciéndose el equilibrio  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ . En estas condiciones se forman 48,28 g de amoníaco en el reactor. Calcule:

- La cantidad en gramos de  $\text{N}_2$  y de  $\text{H}_2$  en el equilibrio.
- La constante de equilibrio  $K_c$ .
- La presión total en el reactor cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Datos. Masas atómicas: N = 14, H = 1;  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

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

**Problema 2.-** La electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{BiCl}_3$  en medio neutro origina  $\text{Bi}(\text{s})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

- Escriba las semireacciones iónicas en el cátodo y en el ánodo y la reacción global del proceso, y calcule el potencial estándar correspondiente a la reacción global.
- Calcule la masa de bismuto metálico y el volumen de cloro gaseoso, medido a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, obtenidos al cabo de dos horas, cuando se aplica una corriente de 1,5 A.

Datos. Masas atómicas: Cl = 35,5; Bi = 209,0;  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0,29 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

## QUÍMICA

### CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

Cada cuestión se podrá calificar con un máximo de 2 puntos; por ello, la máxima puntuación que se podrá alcanzar en la PRIMERA PARTE será de 6 puntos. Cada problema se podrá calificar igualmente con un máximo de dos puntos, por lo que la SEGUNDA PARTE podrá tener una puntuación máxima de 4 puntos.

Si se han contestado más de tres cuestiones, únicamente deberán corregirse las tres que se encuentren en primer lugar.

Si se resuelven problemas de más de una opción, únicamente se corregirán los de la opción a la que corresponda el problema resuelto en primer lugar.

Se tendrá en cuenta en la calificación de la prueba:

- 1.- Claridad de comprensión y exposición de conceptos.
- 2.- Uso correcto de formulación, nomenclatura y lenguaje químico.
- 3.- Capacidad de análisis y relación.
- 4.- Desarrollo de la resolución de forma coherente y uso correcto de unidades.
- 5.- Aplicación y exposición correcta de conceptos en el planteamiento de los problemas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio

#### CUESTIONES

Cuestión 1.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

Cuestión 2.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

Cuestión 3.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

Cuestión 4.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

Cuestión 5.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

#### PROBLEMAS

##### OPCIÓN A

Problema 1.- 0,75 puntos los apartado a) y c), y 0,5 puntos el apartado b)

Problema 2.- 1 punto cada uno de los apartados

##### OPCIÓN B

Problema 1.- 0,75 puntos los apartados a) y b); 0,5 puntos el apartado c)

Problema 2.- 1 punto cada uno de los apartados

## SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

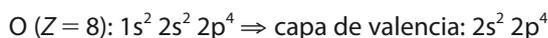
AUTOR: Julio Egea Egea

## Primera parte

## Cuestión 1

a) CO<sub>2</sub>

Escribimos las configuraciones electrónicas de cada átomo, y hacemos el estudio según Lewis.



$$\begin{array}{r} \text{N.º de huecos en la capa} \\ \text{de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{huecos} \\ \text{del C} \\ 8 \cdot 1 \\ + \\ \text{huecos} \\ \text{del O} \\ 8 \cdot 2 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{huecos} \\ 24 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{N.º de electrones en} \\ \text{la capa de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} e^- \text{ del C} \\ 4 \cdot 1 \\ + \\ e^- \text{ del O} \\ 6 \cdot 2 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{electrones} \\ 16 \end{array}$$

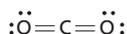
N.º de electrones compartidos:

$$\begin{array}{r} \text{huecos} \\ 24 \\ - \\ e^- \\ 16 \\ = \\ 8 \Rightarrow 8/2 = 2 \text{ pares compartidos} \end{array}$$

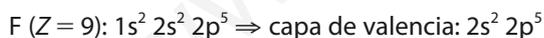
N.º de e<sup>-</sup> sin compartir:

$$\begin{array}{r} e^- \text{ existentes} \\ 16 \\ - \\ e^- \text{ compartidos} \\ 8 \\ = \\ 8 \Rightarrow 8/2 = 4 \text{ pares sin compartir} \end{array}$$

Según Lewis, cada átomo se rodea de un octeto (excepto en los casos de hipovalencia e hipervalencia, y el H con un par), por lo que el C se sitúa como átomo central y se puede representar como se indica en el esquema adjunto:

CF<sub>4</sub>

Escribimos las configuraciones electrónicas de cada átomo, y hacemos el estudio según Lewis.



$$\begin{array}{r} \text{N.º de huecos en la capa} \\ \text{de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{huecos} \\ \text{del C} \\ 8 \cdot 1 \\ + \\ \text{huecos} \\ \text{del F} \\ 8 \cdot 4 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{huecos} \\ 40 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{N.º de electrones en} \\ \text{la capa de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} e^- \text{ del C} \\ 4 \cdot 1 \\ + \\ e^- \text{ del F} \\ 7 \cdot 4 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{electrones} \\ 32 \end{array}$$

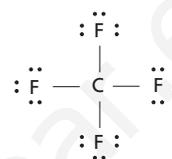
N.º de electrones compartidos:

$$\begin{array}{r} \text{huecos} \\ 40 \\ - \\ e^- \\ 32 \\ = \\ 8 \Rightarrow 8/2 = 4 \text{ pares compartidos} \end{array}$$

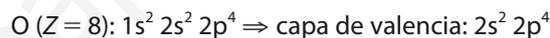
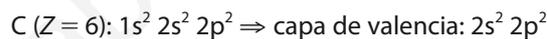
N.º de e<sup>-</sup> sin compartir:

$$\begin{array}{r} e^- \text{ existentes} \\ 32 \\ - \\ e^- \text{ compartidos} \\ 8 \\ = \\ 24 \Rightarrow 24/2 = 12 \text{ pares sin compartir} \end{array}$$

Según Lewis, cada átomo se rodea de un octeto (excepto en los casos de hipovalencia e hipervalencia, y el H con un par), por lo que el C se sitúa como átomo central y se puede representar como se indica en el esquema adjunto.

H<sub>2</sub>CO

Escribimos las configuraciones electrónicas de cada átomo, y hacemos el estudio según Lewis.



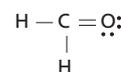
$$\begin{array}{r} \text{N.º de huecos en la} \\ \text{capa de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{huecos} \\ \text{del H} \\ 2 \cdot 2 \\ + \\ \text{huecos} \\ \text{del C} \\ 8 \cdot 1 \\ + \\ \text{huecos} \\ \text{del O} \\ 8 \cdot 1 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{huecos} \\ 20 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{N.º de electrones en} \\ \text{la capa de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} e^- \text{ del H} \\ 2 \cdot 1 \\ + \\ e^- \text{ del C} \\ 4 \cdot 1 \\ + \\ e^- \text{ del O} \\ 6 \cdot 1 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{electrones} \\ 12 \end{array}$$

N.º de electrones compartidos:

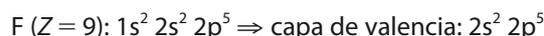
$$\begin{array}{r} \text{huecos} \\ 20 \\ - \\ e^- \\ 12 \\ = \\ 8 \Rightarrow 8/2 = 4 \text{ pares compartidos} \end{array}$$

Según Lewis, cada átomo se rodea de un octeto (excepto en los casos de hipovalencia e hipervalencia, y el H con un par), por lo que el C se sitúa como átomo central y se puede representar como se indica en el esquema adjunto:



## HF

Escribimos las configuraciones electrónicas de cada átomo, y hacemos el estudio según Lewis.



$$\begin{array}{r} \text{N.º de huecos en la capa} \\ \text{de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{huecos} \\ \text{del H} \\ 2 \cdot 1 \\ + \\ \text{huecos} \\ \text{del F} \\ 8 \cdot 1 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{huecos} \\ 10 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{N.º de electrones en} \\ \text{la capa de valencia:} \end{array} \quad \begin{array}{r} e^- \text{ del H} \\ 1 \cdot 1 \\ + \\ e^- \text{ del F} \\ 7 \cdot 1 \\ = \\ \text{total de} \\ \text{electrones} \\ 8 \end{array}$$

N.º de electrones compartidos:

$$\overbrace{10}^{\text{huecos}} - \overbrace{8}^{e^-} = 2 \Rightarrow 2/2 = 1 \text{ par compartido}$$

N.º de e<sup>-</sup> sin compartir:

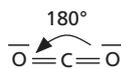
$$\overbrace{8}^{e^- \text{ existentes}} - \overbrace{2}^{e^- \text{ compartidos}} = 6 \Rightarrow 6/2 = 3 \text{ pares sin compartir}$$

Según Lewis, cada átomo se rodea de un octeto (excepto en los casos de hipovalencia e hipervalencia, y el H con un par), como átomo central puede escribir como se indica en el esquema adjunto:



**b) CO<sub>2</sub>**

**Geometría:** según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible unos de otros, lo que corresponde a una geometría lineal: el átomo de carbono se sitúa en el centro de átomos de oxígeno y, por tanto, la molécula es **lineal**. El átomo de C, con hibridación sp, solapa los orbitales híbridos con los orbitales atómicos del átomo de O, con lo que se forma un enlace σ y otro π con cada átomo de oxígeno, según se ilustra en la figura adjunta:



**CF<sub>4</sub>**

**Geometría:** según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible unos de otros, lo que corresponde a una geometría tetraédrica: el átomo de carbono se sitúa en el centro del tetraedro regular y los otros cuatro átomos en los vértices, luego la molécula es **tetraédrica**.

El átomo de C con hibridación sp<sup>3</sup> solapa los orbitales híbridos dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular con los orbitales atómicos p del átomo de F, con lo que se forma un enlace σ con cada átomo de flúor, según se ilustra en la figura adjunta:



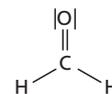
**H<sub>2</sub>CO**

**Geometría:** según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible unos de otros, lo que corresponde a una geometría triangular: el átomo de C se sitúa en el centro del triángulo y los otros tres átomos en los vértices, luego la molécula es **triangular**.

El átomo de C con hibridación sp<sup>2</sup> posee tres orbitales híbridos dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, con lo que el orbital atómico p queda perpendicular al mismo.

Un orbital p del oxígeno se solapa con un orbital híbrido sp<sup>2</sup> del C y forman un enlace σ y otro orbital p del oxígeno lo hace con el p del C y forman un enlace π.

Los otros dos orbitales híbridos del C se solapan frontalmente con el orbital atómico s de cada átomo de H y se forma un enlace σ en cada uno de estos átomos, según se ilustra en la figura adjunta:



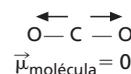
**HF**

**Geometría:** según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible unos de otros, lo que corresponde a una geometría lineal: el átomo de flúor se sitúa, en línea, a 180° del átomo de hidrógeno:



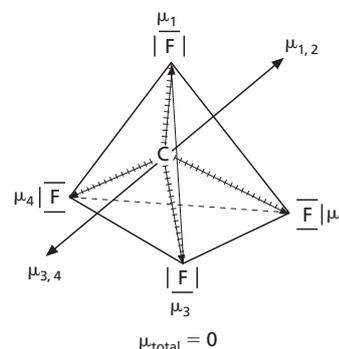
**c) CO<sub>2</sub>**

**Polaridad:** el átomo de oxígeno, más electronegativo que el de carbono, atraerá a los electrones de enlace hacia sí y se creará un momento dipolar diferente de cero en cada enlace, pero como los momentos dipolares μ están dirigidos en sentido opuesto y son iguales, la suma total de los dos vectores es nula y se anulan los efectos; por tanto, el momento dipolar total es cero y la molécula será **apolar**.



**CF<sub>4</sub>**

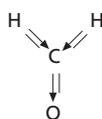
**Polaridad:** el átomo de flúor, más electronegativo que el de carbono, atraerá a los electrones de enlace hacia sí y se creará un momento dipolar diferente de cero en cada enlace, pero como los momentos dipolares μ están dirigidos desde el centro de tetraedro hacia los vértices del mismo, la suma total de los cuatro vectores es nula y se anulan los efectos; por tanto, el momento dipolar total es cero y la molécula será **apolar**.



**H<sub>2</sub>CO**

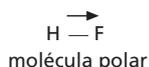
**Polaridad:** el átomo carbono, más electronegativo que los de hidrógeno, atraerá a los electrones de enlace hacia sí y se creará un momento dipolar μ diferente de cero en cada enlace; además, el átomo de oxígeno, más electronegativo que el de carbono, atraerá a los electrones de enlace hacia sí y se creará un momento dipolar diferente de cero.

Luego la suma de los momentos dipolares no se anulan entre sí y el momento dipolar total es diferente de cero. Por todo ello, la molécula será **polar**.



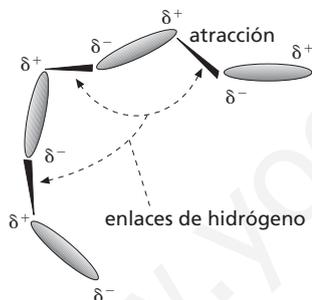
**HF**

**Polaridad:** el átomo de flúor, más electronegativo que el de hidrógeno, atraerá a los electrones de enlace hacia sí y se creará un momento dipolar diferente de cero, por lo que la molécula será **lineal polar**.



- d)** Los enlaces de hidrógeno los poseen aquellas moléculas en las que el H está unido a átomos pequeños y cuya electronegatividad es alta, como son el F, el O y el N (no ocurre con átomos como el P, S o Cl).

La unión de las moléculas mediante esta atracción especial tiene como consecuencia una mayor estabilidad de estas y también, el que algunas de sus propiedades físicas varíen con respecto a moléculas semejantes (del mismo grupo) que no presenten este tipo de enlace. Una de estas propiedades es el punto de ebullición, el cual, por tener que vencer esos enlaces de hidrógeno, es más alto.



De las moléculas propuestas en el enunciado, la única que cumple la condición para poseer enlaces intermoleculares por enlaces de hidrógeno es el **HF**.

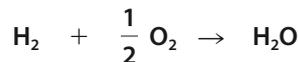
**Cuestión 2**

- a)** Las reacciones de combustión que tienen lugar son:
1.  $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H_c^\circ$  (kJ/mol)
  2.  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$   $\Delta H_c^\circ$  (kJ/mol)
  3.  $CH_3 - CH_2 - OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$   $\Delta H_c^\circ$  (kJ/mol)
- b)** Tienen la entalpía de formación nula los elementos en su estado más estable, es decir, el carbón (C grafito), el  $H_2$  y el  $O_2$ .
- c)** Para la resolución aplicamos la ley de Hess.



$$\Delta H_c^\circ (C) = \sum n \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum n \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ =$$

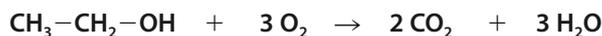
$$= [\Delta H_f^\circ (CO_2)] - [0 + 0]$$



$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	0	0	$\Delta H_f^\circ$ (H <sub>2</sub> O) kJ/mol
-----------------------------	---	---	--

$$\Delta H_c^\circ (H_2) = \sum n \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum n \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ =$$

$$= [\Delta H_f^\circ (H_2O)] - [0 + 0]$$



$\Delta H_f^\circ$ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	0	$\Delta H_f^\circ$ (CO <sub>2</sub> )	$\Delta H_f^\circ$ (H <sub>2</sub> O)
---	---	---------------------------------------	---------------------------------------

$$\Delta H_c^\circ (C_2H_5OH) = \sum n \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum n \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ =$$

$$= [2 \Delta H_f^\circ (CO_2) + 3 \Delta H_f^\circ (H_2O)] - [\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) + 0]$$

- d)** Se escriben las reacciones en función de la entalpía de combustión y a continuación, la reacción de formación del etanol (D):

**A:**  $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H_c^\circ$  (C) kJ/mol

**B:**  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$   $\Delta H_c^\circ$  (H<sub>2</sub>) kJ/mol

**C:**  $CH_3 - CH_2 - OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$   $\Delta H_c^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kJ/mol

**D:**  $2 C + 3 H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH$   $\Delta H_f^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

La combinación de las reacciones que nos permite llegar al resultado de la formación de etanol a partir del proceso de formación es la siguiente:

**2A:**  $2 C + 2 O_2 \rightarrow 2 CO_2$   $2 \Delta H_c^\circ$  (C)

**3B:**  $3 H_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3 H_2O$   $3 \Delta H_c^\circ$  (H<sub>2</sub>)

**-C:**  $2 CO_2 + 3 H_2O \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH + 3 O_2$   $-\Delta H_c^\circ$  (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

El resultado de combinar **2A + 3B - C** da lugar a la reacción de formación del etanol, y así podemos calcular la entalpía de formación:

$$2 C + 3 H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH \quad \Delta H_f^\circ (C_2H_5OH)$$

$$\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) = 2 \Delta H_c^\circ (CO_2) + 3 \Delta H_c^\circ (H_2) - \Delta H_c^\circ (C_2H_5OH)$$

**Cuestión 3**

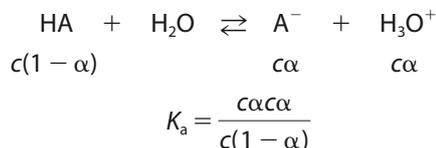
- a)**  $HSO_4^-$ : ion hidrogenosulfato

**HF:** ácido fluorhídrico

**CH<sub>3</sub>COOH:** ácido etanoico

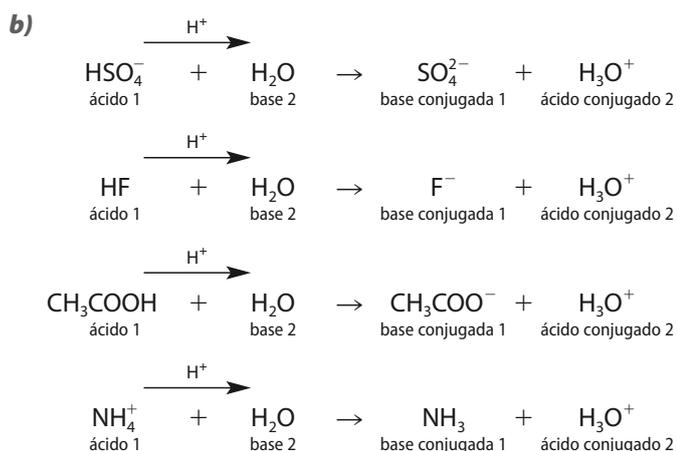
**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:** ion amonio

La ecuación iónica de equilibrio de cualquier ácido se puede escribir en función de su grado de disociación de la forma siguiente:



Si  $\alpha = 1$ , el ácido estará totalmente dissociado y su constante  $K_a$  será muy grande (próxima a  $\infty$ ), luego el ácido será muy fuerte; por el contrario, si  $K_a$  es pequeña, el ácido será débil. Por tanto, se puede resolver ordenando las  $K_a$ , como se puede ver en la siguiente tabla.

Fortaleza de $K_a$	más ácido			menos ácido
Especies químicas	$\text{HSO}_4^-$	HF	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{NH}_4^+$
$K_a$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$



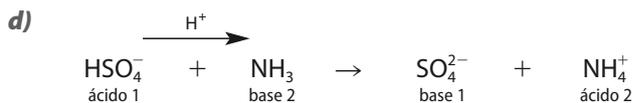
c) Se puede demostrar que la relación de constantes de un ácido con su base conjugada es:

$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Cálculo de las  $K_b$  de las bases conjugadas:

- $\text{SO}_4^{2-}$ :  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 8,34 \cdot 10^{-13}$
- $\text{F}^-$ :  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}} = 1,39 \cdot 10^{-11}$
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$
- $\text{NH}_3$ :  $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5,5 \cdot 10^{-10}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$

Ácidos	Fortaleza ácida	Más ácido			Menos ácido
	$K_a$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
	Especies ácidas	$\text{HSO}_4^-$	HF	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{NH}_4^+$
Bases	Especies básicas conjugadas	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{NH}_3$
	$K_b$	$8,34 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$
	Fortaleza básica	Menos básica			Más básica



**Cuestión 4**

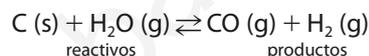
a) Falsa. En la expresión de  $K_p$  solo intervienen las sustancias que se encuentran en estado gaseoso:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO(g)}} p_{\text{H}_2\text{(g)}}}{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}}$$

Que no coincide con la dada en el enunciado, ya que en ella aparece el C (s).

b) Falsa. Se aplica el principio de Le Châtelier: «El equilibrio ante una perturbación externa evolucionará en el sentido de contrarrestarla».

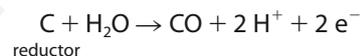
Añadir más C sólido no influye en el estado de equilibrio, pues la concentración del sólido es constante:



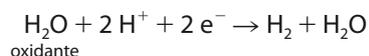
más C (s): no influye en el equilibrio

c) Verdadera. El carbono es oxidado por el agua, como vemos en el ajuste redox de las semirreacciones:

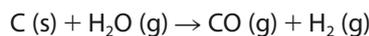
● Semirreacción de oxidación:



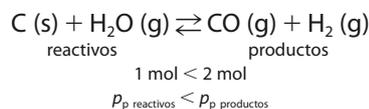
● Semirreacción de reducción:



Sumamos las semirreacciones anteriores y obtenemos la reacción global:



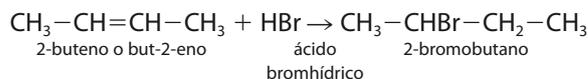
d) Verdadera. Se aplica el principio de Le Châtelier. Ante un aumento de la presión, este equilibrio evolucionará en el sentido de contrarrestar dicho aumento, o sea hacia donde haya menor presión, que en este caso, en los reactivos, ya que es donde hay 1 mol y, por tanto, la presión parcial de estos es menor que la de los productos, donde hay 2 mol.



El equilibrio se desplaza hacia reactivos.

**Cuestión 5**

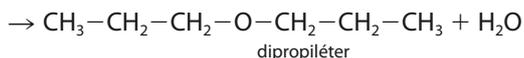
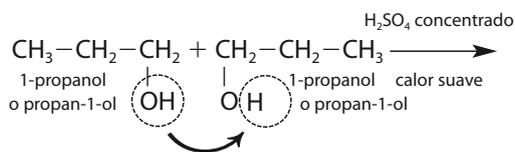
a) 2-buteno + HBr →



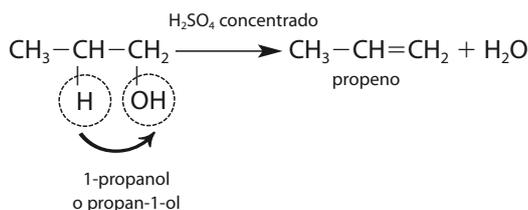
Reacción de adición.



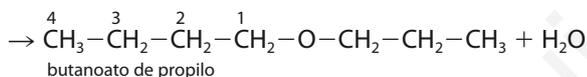
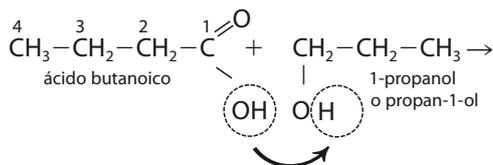
Dependiendo de las condiciones de reacción pueden ocurrir las siguientes reacciones:



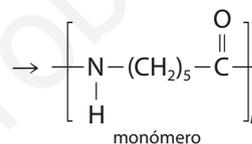
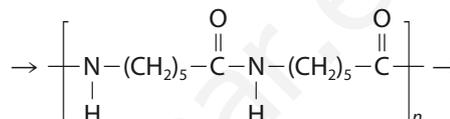
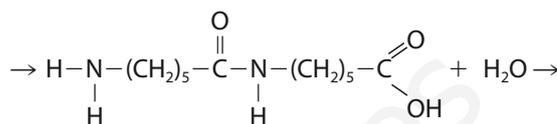
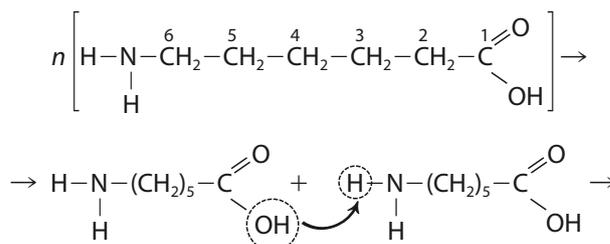
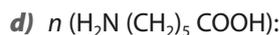
Reacción de deshidratación intermolecular.



Reacción de deshidratación intramolecular.



Reacción de esterificación.



Reacción de polimerización.

## Segunda parte

### Opción A

#### Problema 1

a) Se plantea la reacción solicitada disponiendo los datos en una tabla, para mayor claridad de los mismos:

Datos de entalpías	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$3/2 \text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	-239	0	-393	-294

Teniendo en cuenta la estequiometría:

$$\sum \Delta H_{\text{productos}}^\circ = [(-393)] + [2(-294)] = -981 \text{ kJ}$$

$$\sum \Delta H_{\text{reactivos}}^\circ = [1(-239)] = -239 \text{ kJ}$$

$$\sum \Delta H_{\text{combustión}}^\circ = \sum \Delta H_{\text{productos}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{reactivos}}^\circ = -981 - (-239) = -742 \text{ kJ/mol}$$

b) Como  $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$  uma

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V = 0,79 \text{ g/cm}^3 \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 790 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{790 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 24,687 \text{ mol de metanol}$$

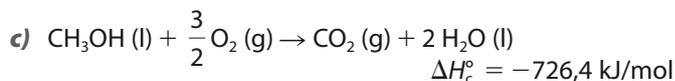
$$\frac{\text{si 1 mol de metanol produce } -742 \text{ kJ}}{\text{producirán } x \text{ kJ}} = \frac{24,687 \text{ de metanol}}{\text{producirán } x \text{ kJ}}$$

$$x = -18317,75 \text{ kJ}$$

Se obtienen: **-18318 kJ.**

Otra forma: por factores de conversión

$$790 \text{ g de CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g de CH}_3\text{OH}} \cdot (-742 \text{ kJ/mol}) = -18318,12 \text{ kJ}$$



$$24,687 \text{ mol de CH}_3\text{OH} \cdot \frac{3/2 \text{ mol de O}_2}{1 \text{ mol de CH}_3\text{OH}} = 37,0305 \text{ mol de O}_2$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{37,0305 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 310 \text{ K}}{5 \text{ atm}} = 188,26 \text{ L}$$

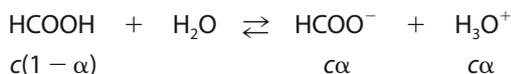
**Problema 2**

a) Se calcula la concentración inicial del ácido metanoico:

$$M_{\text{HCOOH}} = 46 \text{ uma}; n = \frac{m}{M_{\text{HCOOH}}} = \frac{2,3 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

El equilibrio de disociación es el siguiente:



De la expresión de  $K_a$  se deduce el valor de  $\alpha$ :

$$K_a = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

La ecuación queda así:

$$c\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-4}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$0,2\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-4}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-4} = 0$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene el grado de disociación:

$$\alpha = 0,0296 \Rightarrow \alpha = 2,96 \%$$

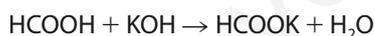
El pH de la disolución se calcula a partir de la concentración de protones:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha = 0,2 \cdot 0,0296 = 5,92 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,92 \cdot 10^{-3}) = 2,23$$

$$\text{pH} = 2,23$$

b) La reacción de neutralización que tiene lugar es:



A partir de los datos de la molaridad se calculan los moles de ácido que reaccionan:

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = MV = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$$

Según la estequiometría, se necesitan 0,01 mol de KOH. Se calcula el volumen de KOH que contiene 0,01 mol:

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{M}$$

$$V = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,5 \text{ mol/L}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

Se necesitan **20 mL de KOH 0,5 M**.

**Otra forma: por volumetría de neutralización**

Se trata de una **volumetría de neutralización**, y la reacción que tiene lugar es equivalente a equivalente, donde se cumple que el número de equivalentes químicos de ácido es igual al número de equivalentes químicos de la base, es decir:

$$N_{\text{ácido}}V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}}V_{\text{base}}$$

En este caso, la molaridad y la normalidad del ácido coinciden, pues este ácido solo posee un protón, y lo mismo ocurre con la base que solo posee un grupo  $\text{OH}^-$ . Por ello, se puede poner que:

$$M_{\text{ácido}}V_{\text{ácido}} = M_{\text{base}}V_{\text{base}}$$

$$V_{\text{base}} = \frac{M_{\text{ácido}}V_{\text{ácido}}}{M_{\text{base}}}$$

$$V_{\text{base}} = \frac{0,2 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL}}{0,5 \text{ M}} = 20 \text{ mL}$$

(Nota: obsérvese que la unidad de volumen será la misma que la utilizada en la ecuación.)

**Opción B**

**Problema 1**

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3 \text{ H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ NH}_3(\text{g})$
$n_{\text{iniciales}}$	2		6		—
$n_{\text{reaccionan}}$	x		3x		—
$n_{\text{finales}}$	—		—		2x
$n_{\text{equilibrio}}$	2 - x		6 - 3x		2x

Se calculan los moles de  $\text{NH}_3$  en el equilibrio:

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ uma}$$

$$n = \frac{m}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{48,28 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 2,84 \text{ mol de NH}_3$$

A continuación, se calculan los moles reaccionantes. Como en el equilibrio hay 2,84 mol de  $\text{NH}_3$ , y son 2x, se puede calcular x:

$$2x = 2,84 \Rightarrow x = 1,42$$

A partir de este valor, se calculan las concentraciones en el equilibrio y su constante:

$$[\text{N}_2] = \frac{2 - x}{100} = \frac{2 - 1,42}{100} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{6 - 3x}{100} = \frac{6 - 3 \cdot 1,42}{100} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{2x}{100} = \frac{2,84}{100} = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2,84 \cdot 10^{-2})^2}{(5,8 \cdot 10^{-3})(1,74 \cdot 10^{-2})^3} = 26\,397,4$$

Se calculan los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = 2 - x + 6 - 3x + 2x = 8 - 2x = 8 - 2 \cdot 1,42 = 5,16 \text{ mol}$$

A continuación, se calcula la presión total:

$$T = 273 + 700 = 973 \text{ K}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{5,16 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 973 \text{ K}}{100 \text{ L}}$$

$$p = 4,12 \text{ atm}$$

**Problema 2**

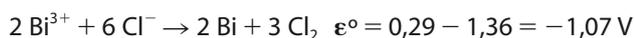
a) El tricloruro de bismuto se disocia en bismuto y cloruro:



Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

- Semirreacción de reducción (cátodo):  
 $2 \cdot (\text{Bi}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Bi}) \quad \epsilon^\circ = +0,29 \text{ V}$
- Semirreacción de oxidación (ánodo):  
 $3 \cdot (2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-) \quad \epsilon^\circ = -1,36 \text{ V}$

Se suman las semirreacciones anteriores y se obtiene la reacción global:



El proceso **no es espontáneo**, para que se produzca es necesario aportar energía externa.

b) Para hacer los cálculos hay que tener en cuenta las dos leyes de Faraday:

- La cantidad de sustancia depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.
- Para depositar o descargar un equivalente gramo de cualquier sustancia, se necesita 1 Faraday.

Las leyes anteriores para la resolución de los problemas se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\frac{\text{si para depositar un equivalente químico}}{\text{se necesitan } 96\,500 \text{ C}} = \frac{\text{para una masa, } m}{\text{se necesitarán } Q \text{ (C)}}$$

$$1 \text{ Eq} = \frac{M_a}{\text{valencia}} = \frac{M_a}{n \cdot e^- \text{ intercambiados}}$$

**Se calcula la masa del Bi**

$$M_{\text{Bi}} = 209,0 \text{ uma}$$

$$1 \text{ F} = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{valencia} = 3$$

$$t = 2 \text{ h} \cdot 3\,600 \text{ s/h} = 7\,200 \text{ s}$$

$$I = 1,5 \text{ A}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$Q = It$$

$$\frac{M_{\text{Bi}}/n}{96\,485} = \frac{m}{Q} \Rightarrow \frac{M_{\text{Bi}}}{n \cdot 96\,485} = \frac{m}{It}$$

$$\frac{209,0}{3 \cdot 96\,485} = \frac{m}{It}$$

$$m = \frac{209,0 \cdot It}{3 \cdot 96\,485}$$

$$m = \frac{209,0 \cdot 1,5 \cdot 7\,200}{289\,455} = 7,798 \text{ g} \approx 7,8 \text{ g de Bi}$$

**Para calcular el volumen del Cl<sub>2</sub>**

Previamente tenemos que saber los gramos depositados:

$$M_{\text{Cl}_2} = 71 \text{ uma; valencia} = 2; t = 2 \cdot 3\,600 = 7\,200 \text{ s; } I = 1,5 \text{ A}$$

$$\frac{M_{\text{Cl}_2}/n}{96\,485} = \frac{m}{Q} \Rightarrow \frac{M_{\text{Cl}_2}}{n \cdot 96\,485} = \frac{m}{It}$$

$$m = \frac{71 \cdot It}{2 \cdot 96\,485} = \frac{71 \cdot 1,5 \cdot 7\,200}{192\,970} = 3,97 \text{ g de Cl}_2$$

$$n = \frac{m}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{3,97 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 0,056 \text{ mol de Cl}_2$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{0,056 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,368 \text{ L}$$

**Otra forma**

Se calcula previamente la carga que ha circulado:

$$Q = It = 1,5 \text{ A} \cdot 7\,200 \text{ s} = 10\,800 \text{ C}$$

Se calcula la masa de bismuto que se ha depositado en los electrodos. Para depositar 1 mol de Bi se necesitan 3 F:

$$m = 10\,800 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96\,485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Bi}}{3 \text{ F}} \cdot \frac{209 \text{ g}}{1 \text{ mol de Bi}}$$

$$m = 7,798 \text{ g de Bi}$$

Para depositar 1 mol de Cl<sub>2</sub>, se necesitan 2 F:

$$n_{\text{Cl}_2} = 10\,800 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ F}}{96\,485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Cl}_2}{2 \text{ F}}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,056 \text{ mol de Cl}_2$$

Se calcula el volumen de cloro utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{0,056 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,368 \text{ L}$$