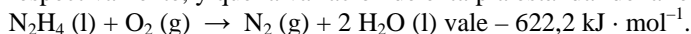


## PRUEBA GENERAL

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** La hidracina,  $N_2H_4$ , es un líquido aceitoso e incoloro que reacciona con el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , de acuerdo con la ecuación  $N_2H_4(l) + 2 H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4 H_2O(l)$ .

a) Calcula la variación de entalpía estándar, a 25 °C, para esta reacción, sabiendo que las entalpías estándar de formación a 25 °C, del  $H_2O(l)$  y  $H_2O_2(l)$  valen  $-285,8$  y  $-187,8$   $kJ \cdot mol^{-1}$ , respectivamente, y que la variación de entalpía estándar de la reacción a 25 °C:



b) Predí justificadamente si la reacción de la hidracina con el agua oxigenada es espontánea a 25 °C, en condiciones estándar.

**Resultado:** a)  $\Delta H_r^\circ = -818,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b) Es espontánea a 25 °C.

**PROBLEMA 2.-** En un recipiente vacío de 5 L se introducen 0,145 moles de cloro y 1,8 moles de  $PCl_5$ , se calienta a 200 °C y, una vez alcanzado el equilibrio,  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ , en la mezcla hay 0,218 moles de  $PCl_3$ .

- Indica el sentido en el que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio y las concentraciones de cada una de las especies una vez alcanzado el equilibrio.
- Calcula el valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.
- Explica, de forma cualitativa, en qué sentido se desplazará el equilibrio alcanzado si se introduce en el recipiente 0,30 moles de  $PCl_3$ , manteniendo constante la temperatura y el volumen.

DATOS:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Resultado:** a) Derecha;  $[PCl_5] = 0,32 \text{ M}$ ;  $[PCl_3] = 0,044 \text{ M}$ ;  $[Cl_2] = 0,073 \text{ M}$ ; b)  $K_c = 10^{-2}$ ;  $K_p = 0,388$ ; c) Izquierda.

**CUESTIÓN 1.-** En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos:

Experimento	Reactivos
Tubo 1	Lámina de cobre + Disolución de sulfato de cinc
Tubo 2	Lámina de cinc + Disolución de sulfato de cobre (II)

Predí, utilizando los potenciales estándar de reducción, los resultados que se observarán en cada uno de los tubos.

DATOS:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

**CUESTIÓN 2.-** a) Escribe la configuración electrónica de los elementos X ( $Z = 12$ ) y Y ( $Z = 38$ ), e indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de estas configuraciones electrónicas, indica, de forma razonada, el elemento con el valor del radio atómico más alto.

b) Indica de forma razonada el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de KCN.

DATOS:  $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ .

**CUESTIÓN 3.-** a) Para la molécula  $NH_3$  deduce su estructura de Lewis, geometría electrónica y geometría molecular y los ángulos de enlace aproximados. N ( $Z = 7$ ); H ( $Z = 1$ ).

b) Escribe la fórmula semidesarrollada correspondiente a cada uno de los nombres siguientes:

i) Éter etil propílico; ii) Butanona; (iii) 2-metil-3-hexino; (iv) Dietilmetilamina.

## OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Un vinagre contiene un 5,7 % en masa de ácido acético,  $CH_3COOH$ . ¿Qué masa, en gramos, de este vinagre debe diluirse en agua para obtener 0,75 L de una disolución con  $pH = 4,0$ ?

DATOS:  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Resultado:** 0,518 g.

**PROBLEMA 2.-** Cuando se mezclan disoluciones acuosas de dicromato potásico y de sulfato de hierro (II), en presencia de ácido sulfúrico, se forma sulfato de hierro (III), sulfato de cromo (III), sulfato de potasio y agua.

a) Escribe y ajusta la reacción en forma iónica y molecular por el método del ión-electrón e indica el agente oxidante y el agente reductor.

- b) Si 50 mL de disolución 0,2 M de sulfato de hierro (II) necesitan 28 mL de disolución de dicromato de potasio para su total oxidación, calcula la concentración molar de la disolución de dicromato de potasio.

**Resultado: b)  $[K_2Cr_2O_7] = 0,06 M$ .**

**CUESTIÓN 1.-** Se pretende estudiar la conductividad de una disolución acuosa de permanganato de potasio.

- a) Dibuja un esquema del dispositivo experimental que permita realizar el estudio, indicando los materiales a usar.  
b) Explica el procedimiento a seguir y las observaciones realizadas.

**CUESTIÓN 2.-** a) De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indica las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y cuáles son imposibles. Justifica la respuesta.

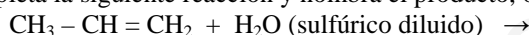
- i)  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; ii)  $1s^2 2s^2 3p^1$ ; iii)  $1s^2 2s^2 2d^2 3p^1$ ; iv)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5 5s^1$ .

b) Para la reacción  $H_2(g) \rightarrow 2 H(g)$   $\Delta H = 436 kJ$ , indica de forma cualitativa, las condiciones de temperatura en que la reacción anterior será espontánea.

**CUESTIÓN 3.-** a) Para la reacción  $3 Fe(s) + 4 H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4 H_2(g)$   $\Delta H = -150 kJ$ . Justifica, de forma razonada, el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de  $H_2(g)$  presente en la mezcla en equilibrio.

- i) Elevar la temperatura de la mezcla.  
ii) Introducir una masa adicional de  $H_2O(g)$ .  
iii) Duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla.  
iv) Añadir un catalizador adecuado.

b) Completa la siguiente reacción y nombra el producto, o productos, que se obtienen:



## PRUEBA ESPECÍFICA

### OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** Las entalpías estándar de combustión de C (s),  $H_2(g)$  y propano (g),  $C_3H_8(g)$ , son  $-394$ ,  $-286$  y  $-2.220 kJ \cdot mol^{-1}$ , respectivamente.

- a) Calcula la entalpía estándar de formación del propano.  
b) Calcula la variación de entalpía asociada a la formación de 100 g de propano gas en condiciones estándar.

DATOS:  $A_r(C) = 12 u$ ;  $A_r(H) = 1 u$ .

**Resultado: a)  $\Delta H_f^0 = -106 kJ$ ; b)  $Q = -240,91 kJ$ .**

**PROBLEMA 2.-** Una disolución acuosa de  $NH_3$  tiene un pH de 10,6.

- a) Calcula la concentración inicial de  $NH_3$  en moles/L.  
b) Calcula el volumen, en litros, de una disolución acuosa de  $NH_3$  0,1 M necesario para preparar, por dilución, 500 mL de la disolución del apartado anterior.

DATOS:  $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Resultado: a)  $[NH_3] = 9,293 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1}$ ; b)  $V = 46,5 mL$ .**

**CUESTIÓN 1.-** En el laboratorio se desea realizar la deposición electrolítica de cobre a partir de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II). Dibuja un esquema completo de la cuba electrolítica, indicando el material de laboratorio utilizado.

**CUESTIÓN 2.-** a) Define afinidad electrónica de un átomo. Para los elementos X ( $Z = 4$ ) e Y ( $Z = 8$ ), escribe las configuraciones electrónicas respectivas e indica, de forma razonada, el que presenta el valor más negativo de la afinidad electrónica.

- b) Para 1 molécula  $BF_3$ :  
i) Dibuja la estructura de Lewis.  
ii) Deduce y dibuja su forma geométrica e indica los ángulos de enlace aproximados de la molécula.

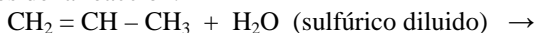
DATOS: B ( $Z = 5$ ); F ( $Z = 9$ ).

**CUESTIÓN 3.-** a) Para la reacción en equilibrio:  $4 \text{HCl (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O (g)} + 2 \text{Cl}_2 \text{(g)}$   $\Delta H = -114 \text{ kJ}$ . Explica el efecto que sobre la cantidad de  $\text{Cl}_2 \text{(g)}$  en el equilibrio tendrá:

a<sub>1</sub>) La adición a la mezcla en equilibrio de una masa adicional de  $\text{O}_2 \text{(g)}$  a volumen constante.

a<sub>2</sub>) Transferir la mezcla en equilibrio a un recipiente con volumen doble, a igual temperatura.

b) Completa la siguiente reacción. Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de los posibles productos de la reacción.



### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** En un recipiente de 1,4 L se introducen 1,0 g de  $\text{CO (g)}$ , 1,0 g de  $\text{H}_2\text{O (g)}$  y 1,0 g de  $\text{H}_2 \text{(g)}$ , elevando la temperatura a 600 K y dejando que se alcance el equilibrio:

$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ , siendo el valor de  $K_c = 23,2$  a 600 K. Calcula los gramos de  $\text{CO}_2$  que habrá en la mezcla en equilibrio.

DATOS:  $A_r \text{(C)} = 12 \text{ u}$ ;  $A_r \text{(O)} = 16 \text{ u}$ ;  $A_r \text{(H)} = 1 \text{ u}$ .

**Resultado: 0,634 g  $\text{CO}_2$ .**

**PROBLEMA 2.-** La celda voltaica que utiliza la reacción  $\text{Fe (s)} + 2 \text{Fe}^{3+} \text{(ac)} \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} \text{(ac)}$ , tiene un potencial estándar de celda igual a 1,21 V.

a) Escribe las dos semirreacciones que tienen lugar en ánodo y en el cátodo de la celda. Calcula el  $E^\circ \text{(Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ .

b) Dibuja un esquema de la celda voltaica, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido de flujo de los electrones. **Nota:** utiliza como electrodos láminas metálicas de hierro.

DATOS:  $E^\circ \text{(Fe}^{2+}/\text{Fe)} = -0,44 \text{ V}$ .

**CUESTIÓN 1.-** En el laboratorio se dispone del dispositivo experimental necesario para determinar calores de reacción a presión constante. Describe el procedimiento a seguir para determinar el calor de la reacción ácido-base entre el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico.

**CUESTIÓN 2.-** a) Indica, justificando la respuesta, el número de electrones desapareados que presentan en estado fundamental los átomos de P ( $Z = 15$ ) y Mn ( $Z = 25$ ).

b) Los valores de los puntos de ebullición normales de los compuestos HF y HCl son 292,6 y 188,1 K, respectivamente. Explica la diferencia observada en estos valores de los puntos de ebullición normales.

**CUESTIÓN 3.-** a) Se dispone de disoluciones acuosas de las siguientes sustancias:  $\text{NH}_3$ , HCl, NaOH, KCN,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

i) Indica, de forma razonada, las disoluciones que se debe utilizar para preparar una disolución reguladora.

ii) Escribe y ajusta la ecuación química que muestre cómo reacciona la disolución reguladora preparada cuando se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.

b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

i) 3,3,5-trimetilheptano; ii) cis-3 hexeno; iii) 4,4-dimetil-1-hexino; iv) 3-pentanona.

**PRUEBA GENERAL**

**OPCIÓN A**

**PROBLEMA 2.-** En un recipiente vacío de 5 L se introducen 0,145 moles de cloro y 1,8 moles de  $\text{PCl}_5$ , se calienta a 200 °C y, una vez alcanzado el equilibrio,  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , en la mezcla hay 0,218 moles de  $\text{PCl}_3$ .

- Indica el sentido en el que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio y las concentraciones de cada una de las especies una vez alcanzado el equilibrio.
- Calcula el valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.
- Explica, de forma cualitativa, en qué sentido se desplazará el equilibrio alcanzado si se introduce en el recipiente 0,30 moles de  $\text{PCl}_3$ , manteniendo constante la temperatura y el volumen.

**DATOS:**  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) Si se introducen 0,145 moles de  $\text{Cl}_2$  y 1,8 moles de  $\text{PCl}_5$ , el sistema sólo tiene un sentido en el que puede evolucionar, en el de descomposición del  $\text{PCl}_5$ , pues al no haber indicio alguna de  $\text{PCl}_3$ , jamás podrá evolucionar el sistema en el sentido de formar  $\text{PCl}_5$ .

Si un mol de  $\text{PCl}_5$ , según la estequiometría de la ecuación química produce un mol de  $\text{PCl}_3$  y un mol de  $\text{Cl}_2$ , es obvio que si de  $\text{PCl}_3$  aparece en el equilibrio 0,218 moles, estos son los moles que se han descompuesto de  $\text{PCl}_5$  y se han formado también de  $\text{Cl}_2$ , por lo que, los moles de las distintas especies en el equilibrio son: moles de  $\text{PCl}_5 = 1,8 - 0,218 = 1,582$  moles; moles de  $\text{Cl}_2 = 0,145 + 0,218 = 0,363$  moles y los moles de  $\text{PCl}_3 = 0,218$ .

b) Al ser el volumen del recipiente 5 L, las concentraciones de cada especie en el equilibrio son:  
 $[\text{PCl}_5] = \frac{1,582 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,32 \text{ M}$ ;  $[\text{PCl}_3] = \frac{0,218 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,044 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = \frac{0,363 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,073 \text{ M}$ , y

llevando estos valores a la constante de equilibrio  $K_c$  y operando sale el valor:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,044 \text{ M} \cdot 0,073 \text{ M}}{0,32 \text{ M}} = 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

y de la relación existente entre esta constante y la de  $K_p$ , se determina su valor. La relación entre las constantes es:  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , siendo  $\Delta n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos}$ , es decir,  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ , por lo que, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale para  $K_p$  el valor:

$$K_p = 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K})^1 = 0,388 \text{ atm}$$

c) Al introducir en el equilibrio 0,30 moles de  $\text{PCl}_3$  se incrementa su concentración, y el sistema contrarresta la alteración producida haciendo reaccionar parte del producto añadido con  $\text{Cl}_2$  para formar más cantidad de  $\text{PCl}_5$ , es decir, se desplaza el equilibrio hacia la izquierda hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

**CUESTIÓN 1.-** En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos:

Experimento	Reactivos
Tubo 1	Lámina de cobre + Disolución de sulfato de cinc
Tubo 2	Lámina de cinc + Disolución de sulfato de cobre (II)

Predí, utilizando los potenciales estándar de reducción, los resultados que se observarán en cada uno de los tubos.

**DATOS:**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

Solución:

De la tabla de potenciales estándar de reducción se deduce que, la especie oxidada del par más positivo o menos negativo, oxida a la especie reducida del par menos positivo o más negativo; mientras que la especie reducida del par más negativo o menos positivo reduce a la especie oxidada del par menos negativo o más positivo. Luego, analizando los potenciales estándar de reducción propuestos, se deduce que en el tubo 1 no ocurre nada pues al ser el potencial del par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  más negativo, nunca la forma  $\text{Zn}^{2+}$  puede oxidar al cobre metal, forma reducida del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  más positivo.

Por el contrario, en el tubo 2, la forma oxidada de par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , positivo, provoca la oxidación del metal cinc, forma reducida del par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , lo que facilita la disolución de la lámina de cinc y la precipitación de cobre metálico; o dicho de otra forma más ortodoxa, la especie reducida del par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , más negativo o menos positivo que el potencial del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , reduce a su forma oxidada a cobre metálico, por lo que se aprecia la disolución de la lámina de cinc y precipitación de cobre metálico.

**CUESTIÓN 3.- a) Para la molécula  $\text{NH}_3$  deduce su estructura de Lewis, geometría electrónica y geometría molecular y los ángulos de enlace aproximados.  $N(Z = 7)$ ;  $H(Z = 1)$ .**

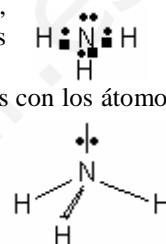
**b) Escribe la fórmula semidesarrollada correspondiente a cada uno de los nombres siguientes:**

- i) Éter etil propílico;    ii) Butanona;    (iii) 2-metil-3-hexino;    (iv) Dietilmetilamina.**

Solución:

a) La configuración electrónica de la capa de valencia de los átomos N y H son  $2s^2 2p^3$  y  $1s^1$ , lo que indica que el átomo de N con 5 electrones en su capa de valencia posee covalencia 3, lo que indica que puede formar 3 enlaces covalente y queda con un par de electrones libres. Por ello, la estructura de Lewis para la molécula  $\text{NH}_3$  es:

En la molécula  $\text{NH}_3$  el átomo central utiliza orbitales híbridos  $sp^3$  en sus uniones con los átomos de hidrógeno y para albergar al par de electrones libres, por lo que dicha molécula adopta la geometría que corresponde su hibridación, y debido a la existencia del par de electrones libres, su geometría no es la tetraédrica regular, sino la piramidal trigonal ligeramente distorsionada por el par de electrones libres:



Por esta razón, los ángulos de enlace en la molécula no son  $109^\circ$  sino  $107^\circ$ .

- b) i)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;    ii)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;  
 iii)  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;    iv)  $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 - \text{N} - \text{CH}_3$ .

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- Un vinagre contiene un 5,7 % en masa de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . ¿Qué masa, en gramos, de este vinagre debe diluirse en agua para obtener 0,75 L de una disolución con pH = 4,0?**

**DATOS:  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por ser el pH de la disolución 4,0, ello pone de manifiesto que la concentración de los iones oxonios,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , en el equilibrio vale:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ M}$ , que es también la concentración de los iones acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , y como por ser un ácido débil se encuentra parcialmente dissociado, llamando  $C_o$  a la concentración inicial del ácido, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

Concentraciones en el equilibrio:  $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $C_o - 10^{-4} \qquad \qquad \qquad 10^{-4} \qquad \qquad \qquad 10^{-4}$ , que llevadas a la constante de equilibrio, despejando  $C_o$  y operando sale para la concentración inicial el valor:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2 M^2}{C_o - 10^{-4} M} \Rightarrow C_o = \frac{10^{-8} M + 0,18 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{ y}$$

despejando de la definición de molaridad los moles de vinagre, sustituyendo las variables por sus valores y operando, sale el valor:  $M = \frac{\text{moles}}{V(L)} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot V = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0,75 \text{ L} = 4,92 \cdot 10^{-4}$

moles, a los que corresponden la masa:  $4,92 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0295 \text{ g}$  de ácido acético puro, siendo

la masa de vinagre impuro que debe utilizarse:  $0,0295 \text{ g} \cdot \frac{100}{5,7} = 0,518 \text{ g}$

**Resultado: 0,518 g.**

**CUESTIÓN 2.- a) De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indica las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y cuáles son imposibles. Justifica la respuesta.**

i)  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; ii)  $1s^2 2s^2 3p^1$ ; iii)  $1s^2 2s^2 2d^2 3p^1$ ; iv)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5 5s^1$ .

**b) Para la reacción  $H_2(g) \rightarrow 2 H(g)$   $\Delta H = 436 \text{ kJ}$ , indica de forma cualitativa, las condiciones de temperatura en que la reacción anterior será espontánea.**

Solución:

a) La configuración electrónica fundamental de un átomo se construye situando los electrones en los orbitales del átomo en orden creciente de energía, procurando que dos electrones del mismo átomo no tengan los cuatro números cuánticos iguales (principio de exclusión de Pauli), y que los electrones se encuentren, en orbitales de la misma energía, ocupándolos con espines paralelos, es decir, que se sitúen lo más desapareado posible.

De lo expuesto se deduce que la configuración i) es la fundamental de un átomo, pues los electrones cumplen lo expuesto al principio.

La configuración ii) corresponde a un átomo excitado, pues para que fuese fundamental, el electrón  $3p^1$  debería estar llenando el orbital  $2p^1$  de menor contenido energético.

La iii) es una configuración electrónica imposible, ya que en el nivel energético 2 no pueden existir los orbitales d.

Finalmente, la configuración electrónica iv) también es imposible, pues el orbital 3d que es el que debía comenzar a llenarse después de completarse el  $4s^2$  se ha saltado, y ha comenzado a llenarse los 4p, que sin completarse, se ha situado un electrón en el orbital 5s.

b) Para dicha reacción, al pasarse de un mol de gas a 2 moles de gas, la variación de entropía es positiva por producirse un aumento del desorden molecular, y como el criterio de espontaneidad de una reacción es que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa, es decir,  $\Delta G < 0$ , al determinarse esta variable de la expresión  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , y ser  $\Delta H$  positivo, sólo para temperaturas elevadas se cumple que el valor absoluto de  $\Delta H$  sea menor que el valor absoluto de  $T \cdot \Delta S$ , es decir,  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ , y en este caso siempre se cumple que  $\Delta G < 0$  y la reacción es, por ello, espontánea.

**CUESTIÓN 3.- a) Para la reacción  $3 Fe(s) + 4 H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4 H_2(g)$   $\Delta H = -150 \text{ kJ}$ . Justifica, de forma razonada, el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de  $H_2(g)$  presente en la mezcla en equilibrio.**

i) **Elevar la temperatura de la mezcla.**

ii) **Introducir una masa adicional de  $H_2O(g)$ .**

iii) **Duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla.**

iv) **Añadir un catalizador adecuado.**

**b) Completa la siguiente reacción y nombra el producto, o productos, que se obtienen:**

$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$  (sulfúrico diluido)  $\rightarrow$

Solución:

a) i) La reacción, tal cuál se encuentra escrita, es exotérmica y si se aumenta la temperatura, se le suministra calor, el sistema evoluciona en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia la izquierda, lo que provoca un descenso en la producción de la cantidad de  $H_2(g)$ . Pero además, por depender la constante de equilibrio de la temperatura se produce un cambio en su valor.

ii) Si se aumenta la concentración del  $H_2O(g)$ , el sistema evoluciona haciendo reaccionar parte del reactivo añadido con  $Fe(s)$  para producir  $Fe_3O_4(s)$  y  $H_2(g)$ , hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio, es decir, el sistema se desplaza hacia la derecha obteniéndose más cantidad de  $H_2(g)$ .

iii) La variación del volumen del reactor alteraría la concentración de las sustancias gaseosas (se produciría una variación en el número de moléculas por unidad de volumen), en el supuesto de que los moles de productos fueran distintos de los moles de reactivos, pero como en este caso los moles gaseosos son iguales en ambos miembros,  $\Delta n = 0$ , (el número de moléculas por unidad de volumen es el mismo en ambos miembros), el cambio de volumen no afecta a la cantidad de  $H_2(g)$  presente en el equilibrio.

iv) Si se añade un catalizador al sistema, en lo único que le afecta es a que el equilibrio se alcance antes, por sufrir aceleración las velocidades directa e inversa, pero para nada afecta a que se el equilibrio se modifique.

b)  $CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$  (sulfúrico diluido)  $\rightarrow CH_3 - CHOH - CH_3$  2-propanol.

**PRUEBA ESPECÍFICA**

**OPCIÓN A**

**PROBLEMA 1.-** Las entalpías estándar de combustión de C (s), H<sub>2</sub> (g) y propano (g), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (g), son - 394, - 286 y - 2.220 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

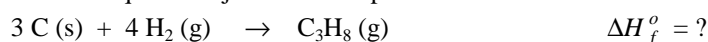
- Calcula la entalpía estándar de formación del propano.
- Calcula la variación de entalpía asociada a la formación de 100 g de propano gas en condiciones estándar.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (C) = 12 u; A<sub>r</sub> (H) = 1 u.

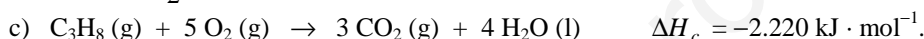
Solución:

$$M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

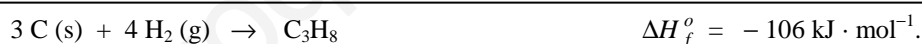
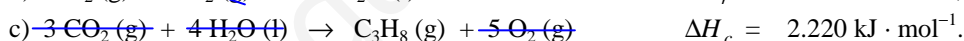
- a) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la reacción de síntesis del propano es:



La determinación de la entalpía estándar de formación del propano se realiza a partir de la ley de Hess, siendo las reacciones termoquímicas correspondientes a la formación del dióxido de carbono, agua líquida y combustión del butano:



La aplicación de la ley de Hess exige que el número de moléculas de cada una de las sustancias que se obtiene en la combustión del propano, sea el mismo en las otras reacciones que intervienen en el proceso. Para ello, las ecuaciones a) y b) se multiplican, junto con sus entalpías de reacción, por los coeficientes 3 y 4, respectivamente, y además, la reacción de combustión del propano se invierte y se cambia el signo al calor de combustión, con el fin de tener el propano en el miembro de los productos, como aparece en su reacción de síntesis. Realizando las operaciones indicadas y sumando posteriormente (ley de Hess), las ecuaciones anteriores queda:



- b) Multiplicando los gramos de propano por el factor de conversión mol-gramos y por la relación ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup>-mol de propano, se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$100 \text{ g C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{-106 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -240,91 \text{ kJ es el calor desprendido en la reacción.}$$

**Resultado:** a) ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> = - 106 kJ; b) Q = - 240,91 kJ.

**CUESTIÓN 2.-** a) Define afinidad electrónica de un átomo. Para los elementos X (Z = 4) e Y (Z = 8), escribe las configuraciones electrónicas respectivas e indica, de forma razonada, el que presenta el valor más negativo de la afinidad electrónica.

b) Para 1 molécula BF<sub>3</sub>:

i) Dibuja la estructura de Lewis.

ii) Deduce y dibuja su forma geométrica e indica los ángulos de enlace aproximados de la molécula.

**DATOS:** B (Z = 5); F (Z = 9).

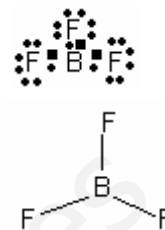
Solución:

- a) Es la energía puesta en juego cuando a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, se le transfiere un electrón y se le transforma en un ión mononegativo, también gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Los átomos neutros poseen en su corteza tantos electrones como indica su número atómico, por lo que, la configuración electrónica de estos elementos es: X (Z = 4):  $1s^2 2s^2$ ; Y (Z = 8):  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

La afinidad electrónica es una propiedad periódica que incrementa su valor negativo al avanzar en un período de izquierda a derecha. Luego, por encontrarse los dos elementos en el mismo período y siendo el Y el que está más a la derecha (posee más electrones en la capa de valencia, la misma para los dos), es el que tiene una afinidad electrónica más negativa.

b) i) La configuración electrónica de los átomos de boro y flúor son: B (Z = 5):  $1s^2 2s^2 2p^1$ ; F (Z = 9):  $1s^2 2s^2 2p^5$ ; esto pone de manifiesto que en la molécula  $\text{BF}_3$ , el átomo central, el boro, utiliza los tres electrones de su capa de valencia para unirse a tres átomos de flúor, por lo que su estructura de Lewis es:



ii) Por no poseer el átomo central pares de electrones libres, el método RPENV indica que los pares de electrones enlazantes se orientan en el espacio para que la repulsión entre ellos sea mínima, y la orientación que se adopta determina la geometría molecular. Para esta molécula la geometría es plana triangular con ángulos de enlace de  $120^\circ$ .

**CUESTIÓN 3.- a) Para la reacción en equilibrio:  $4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g}) \Delta H = -114 \text{ kJ}$ . Explica el efecto que sobre la cantidad de  $\text{Cl}_2 (\text{g})$  en el equilibrio tendrá:**

a<sub>1</sub>) La adición a la mezcla en equilibrio de una masa adicional de  $\text{O}_2 (\text{g})$  a volumen constante.

a<sub>2</sub>) Transferir la mezcla en equilibrio a un recipiente con volumen doble, a igual temperatura.

b) Completa la siguiente reacción. Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de los posibles productos de la reacción.

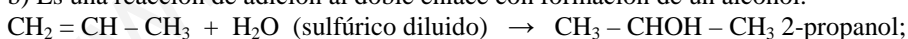


Solución:

a) a<sub>1</sub>) Si se adiciona a la mezcla en equilibrio cierta cantidad de  $\text{O}_2 (\text{g})$ , el sistema lo contrarresta haciendo que reaccione parte del  $\text{O}_2 (\text{g})$  añadido con  $\text{HCl} (\text{g})$  para producir  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$  y  $\text{Cl}_2 (\text{g})$  hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, es decir, el equilibrio inicial se desplaza hacia la derecha produciendo más cantidad de cloro.

a<sub>2</sub>) Si se transfiere la mezcla en equilibrio a un recipiente de doble volumen a igual temperatura, se produce una disminución de la concentración molar de los gases, decrece el número de moléculas por unidad de volumen, y el sistema contrarresta este efecto, haciendo reaccionar moléculas de  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$  y  $\text{Cl}_2 (\text{g})$  para formar  $\text{HCl} (\text{g})$  y  $\text{O}_2 (\text{g})$  y que aumente el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia el término en el que hay un mayor número de moles y, por tanto, de moléculas; hacia la izquierda, lo que disminuye la cantidad de cloro producido.

b) Es una reacción de adición al doble enlace con formación de un alcohol.



Esto es así por formarse el carbocatión más estable,  $\text{CH}_3 - \text{CH}^+ - \text{CH}_3$ , que posteriormente sufre el ataque del agente nucleófilo para formar el correspondiente alcohol.

Si se considera que no todas las moléculas producen el carbocatión más estable y, por tanto, se forma también cierta cantidad del carbocatión menos estable,  $^+\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ , también aparecería en la reacción el alcohol n-propanol, de fórmula  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .

## OPCIÓN B

**PROBLEMA 2.- La celda voltaica que utiliza la reacción  $\text{Fe} (\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} (\text{ac})$ , tiene un potencial estándar de celda igual a 1,21 V.**

a) Escribe las dos semirreacciones que tienen lugar en ánodo y en el cátodo de la celda. Calcula el  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ .

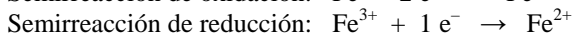
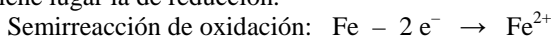
b) Dibuja un esquema de la celda voltaica, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido de flujo de los electrones. Nota: utiliza como electrodos láminas metálicas de hierro.

**DATOS:  $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .**

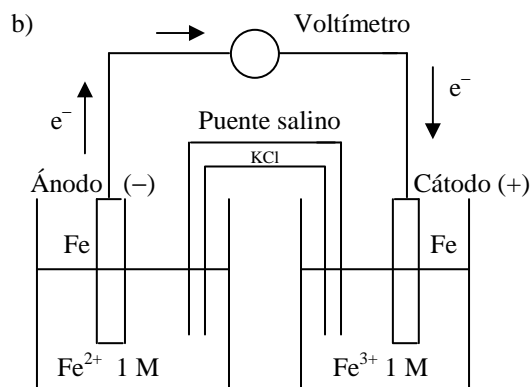
Solución:



a) En el ánodo de una pila siempre se produce la semirreacción de oxidación, mientras que en el cátodo tiene lugar la de reducción.



El potencial de la pila se obtiene de la expresión:  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ , y despejando de esta expresión el potencial del cátodo:  $E^\circ_{\text{cátodo}} = E^\circ_{\text{pila}} + E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,21 \text{ V} + (-0,44) \text{ V} = 0,77 \text{ V}$ , es decir, para el cátodo, su  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .



**CUESTIÓN 2.- a) Indica, justificando la respuesta, el número de electrones desapareados que presentan en estado fundamental los átomos de P (Z = 15) y Mn (Z = 25).**

**b) Los valores de los puntos de ebullición normales de los compuestos HF y HCl son 292,6 y 188,1 K, respectivamente. Explica la diferencia observada en estos valores de los puntos de ebullición normales.**

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas de estos átomos son: P (Z = 15):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ;

Mn (Z = 25):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ; y al ser el orbital de la capa que se está completando, en cada caso, los 3p que lo completan 6 electrones y los 3d que lo llenan 10 electrones, es fácil deducir de las configuraciones electrónicas que dichos orbitales se encuentran semillenos, lo que significa que cada electrón ocupa uno de los 3 y 5 orbitales p y d, respectivamente, es decir, en el fósforo hay 3 electrones desapareados y en el manganeso 5 electrones desapareados.

b) La diferencia de los puntos de ebullición, mucho mayor el del HF que el del HCl, se debe a que las moléculas de HF tiene el enlace muy polarizado por la gran diferencia de electronegatividad entre los elementos H y F, y se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno, mientras que las moléculas de HCl poseen un enlace menos polarizado y las moléculas se unen por fuerzas dipolo-dipolo normales menos intensa que los enlaces de hidrógeno.

**CUESTIÓN 3.- a) Se dispone de disoluciones acuosas de las siguientes sustancias:  $\text{NH}_3$ , HCl, NaOH, KCN,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .**

**i) Indica, de forma razonada, las disoluciones que se debe utilizar para preparar una disolución reguladora.**

**ii) Escribe y ajusta la ecuación química que muestre cómo reacciona la disolución reguladora preparada cuando se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.**

**b) Escribe la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:**

**i) 3,3,5-trimetilheptano; ii) cis-3 hexeno; iii) 4,4-dimetil-1-hexino; iv) 3-pentanona.**

Solución:

a) Una disolución reguladora, amortiguadora o tampón es la que mantiene casi invariable su pH aunque se diluya o adicione pequeñas cantidades de ácido o base. Se forman mezclando, en cantidades adecuadas, una disolución de un ácido o base débil, y su correspondiente sal soluble que proporcione su base o ácido conjugado.

i) De lo expuesto se deduce que de las disoluciones propuestas, sólo las disoluciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  son las únicas con la que puede prepararse una disolución reguladora.

ii) La sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se encuentra en disolución totalmente ionizada:

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ , y la base débil sólo se disocia parcialmente:

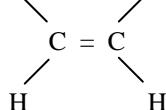
$\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ , encontrándose el equilibrio muy desplazado hacia la izquierda, debido a la presencia del ión común  $\text{NH}_4^+$  proporcionado por la sal disociada, lo que pone de manifiesto que la base se disocia poco y la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en disolución es muy pequeña.

En estas condiciones, si se añade a la disolución formada una pequeña cantidad de ácido, la concentración de  $\text{OH}^-$  disminuye desplazándose el equilibrio hacia la derecha para producir iones  $\text{OH}^-$ , con el fin de poder neutralizar los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  añadidos, por lo que el pH de la disolución apenas cambia de valor.

Si por el contrario, lo que se añade a la disolución reguladora es una pequeña cantidad de base, la concentración de  $\text{OH}^-$  se incrementa y el equilibrio se desplaza más aún hacia la izquierda para hacerla menor, luego, la concentración de  $\text{OH}^-$  apenas se modifica y, por ello, tampoco el pH cambia su valor de forma apreciable.

b) i)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;

ii)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$   $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$



iii)  $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;

iv)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .