



QUÍMICA  
JULIO 2018  
OPCIÓN B

**Ejercicio 1.**- (Calificación: puntuación máxima por apartado de 0,5 puntos)

Para las moléculas  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ :

- Justifique el número de pares de electrones enlazantes y los pares libres del átomo central.
- Indique su geometría y la hibridación que presenta el átomo central.
- Justifique las fuerzas intermoleculares que presentan.
- Explique su polaridad.

Solución:

a) Es posible determinar el número de pares de electrones enlazantes y libres del átomo central a partir de la estructura de Lewis de cada molécula, para ello es necesario determinar:

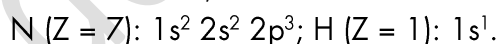
1º.- Electrones de valencia,  $n$ , de los átomos supuesta estructura de gas noble.

2º.- Electrones de valencia,  $v$ , que poseen los átomos de la molécula.

3º.- Electrones compartidos,  $c$ , entre los átomos de la molécula:  $c = n - v$ .

4º.- Número total de enlaces alrededor del átomo central:  $e = (n - v) / 2$

Para la molécula  $\text{NH}_3$ , las configuraciones electrónicas de los átomos, necesarias para determinar los anteriores números, son:



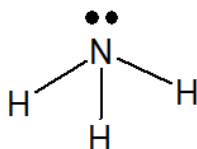
Electrones  $n$  son:  $n = 8 e^- (\text{N}) + 3 (\text{H}) \cdot 2 e^- = 14 e^-$ .

Electrones  $v$  son:  $v = 5 e^- (\text{N}) + 3 (\text{H}) \cdot 1 e^- = 8 e^-$ .

Electrones  $c$  son:  $c = 14 e^- - 8 e^- = 6 e^-$ .

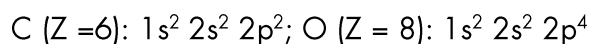
Número de enlaces entorno al átomo central:  $e = (14 - 8) / 2 = 3$

La estructura de Lewis es:



Se observa, por tanto, que la molécula de  $\text{NH}_3$  presenta 3 pares de electrones enlazantes en torno al átomo central y un par de electrones solitarios.

Para la molécula  $\text{CO}_2$ , las configuraciones electrónicas de los átomos y los valores de los números  $n$ ,  $v$ ,  $c$  y  $e$  son:





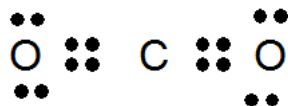
Electrones n son:  $n = 8 e^- (\text{C}) + 2 (\text{O}) \cdot 8 e^- + 2 e^- = 24 e^-$ .

Electrones v son:  $n = 4 e^- (\text{C}) + 2 (\text{O}) \cdot 6 e^- = 16 e^-$ .

Electrones c son:  $c = 24 e^- - 16 e^- = 8 e^-$ .

Número de enlaces entorno al átomo central:  $e = (16-8)/2 = 4$

La estructura de Lewis es:



La molécula presenta 4 pares de electrones enlazantes alrededor del átomo central (2 pares por cada enlace doble) y ningún par solitario.

b) La geometría puede determinarse por la teoría RPECV según la cual los pares de electrones compartidos y libres situados alrededor del átomo central, adquieren determinadas direcciones en el espacio para conseguir la mínima repulsión entre ellos.

Así la molécula  $\text{NH}_3$ , con 3 pares enlazantes y un par solitario presenta geometría molecular de pirámide trigonal. Por su parte, la molécula de  $\text{CO}_2$  con 2 zonas de densidad electrónica con 2 enlaces dobles compuestos cada uno por 2 pares enlazantes y ningún par solitario, presenta geometría lineal.

En la molécula  $\text{NH}_3$  el átomo de nitrógeno sufre hibridación, en él los orbitales 2s y los 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) se hibridan dando lugar a 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , uno de ellos con un par de electrones no enlazantes y los otros 3 con 1 electrón desapareado. En la molécula de  $\text{CO}_2$  el C experimenta primero una promoción de un electrón del orbital 2s al orbital  $2p_z$  y una posterior hibridación sp entre el orbital 2s y el  $2p_x$ , quedando los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$  sin hibridar y alojando cada uno un electrón desapareado.

c) La molécula de  $\text{NH}_3$  es una molécula polar que se une a otras por puentes de hidrógeno, ya que presenta un átomo central pequeño, electronegativo y con un par de electrones sin compartir, condiciones necesarias para que se dé este tipo de interacción. Sin embargo, la molécula de  $\text{CO}_2$ , de geometría lineal, es apolar y se une con otras moléculas de  $\text{CO}_2$  por fuerzas de dispersión o London.

d) La molécula de  $\text{NH}_3$  es polar porque presenta geometría de pirámide trigonal y un par de electrones sin compartir sobre el átomo de N, por lo que el momento dipolar total es distinto de 0. Por su parte, la molécula de  $\text{CO}_2$ , de geometría lineal, aunque presenta enlaces polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos de C y O, la geometría hace que la resultante de los momentos dipolares sea nula, por lo que la molécula es apolar.



**Ejercicio 2.-** (Calificación: puntuación máxima por apartado de 0,5 puntos)

Se tiene un compuesto A de fórmula  $C_3H_6O$ .

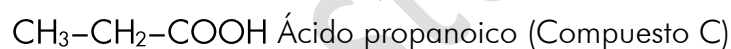
- Sabiendo que A por reducción da lugar a un alcohol primario B, formule y nombre ambos compuestos.
- Escriba la reacción de A con un oxidante y nombre el producto obtenido C.
- Escriba la reacción que se produce entre B y C y nombre el producto obtenido.
- Formule y nombre un isómero de función de A.

Solución:

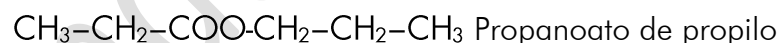
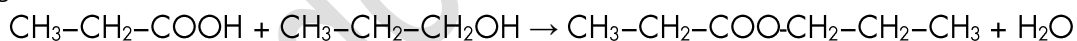
a) Un compuesto que por reducción da un alcohol primario es un aldehído, ya que el grupo carbonilo puede reducirse a  $-OH$  en presencia, por ejemplo, de  $LiAlH_4$ :



b) Un aldehído con un oxidante en medio ácido, como el permanganato potásico, da lugar a un ácido carboxílico:



c) La reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol da éster y agua, es una reacción conocida como esterificación, se genera en este caso propanoato de propilo y agua:



a) El compuesto A puede presentar un isómero de función como la Propanona  $CH_3-CO-CH_3$

**Ejercicio 3-** (Calificación máxima: 0,5 puntos apartado a) y c); 1 punto apartado b).

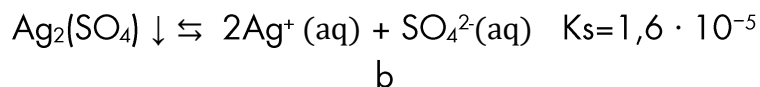
Se tiene una disolución acuosa de nitrato de plata y nitrato de bario sobre la que se va añadiendo otra que contiene iones sulfato.

- Formule los equilibrios de precipitación resultantes.
  - Determine la solubilidad de ambos sulfatos en M y  $g \cdot L^{-1}$ .
  - Justifique cómo afecta a la solubilidad del  $Ag_2SO_4$  la adición de sulfato de potasio.
- Datos.  $K_s$ :  $Ag_2SO_4 = 1,6 \times 10^{-5}$ ;  $BaSO_4 = 1,1 \times 10^{-10}$ . Masas atómicas: O = 16; S = 32; Ag = 108; Ba = 137.

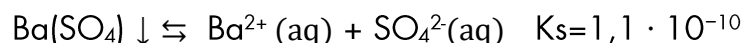
Solución:



a) Los equilibrios de precipitación resultantes son:

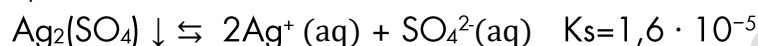


b



b)

- Sulfato de plata:



inicio                    s  
equilibrio                    2s                    s

Se trata una reacción cuantitativa en la cual se cumple en el equilibrio que:

$$[\text{Ag}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] \text{ y teniendo en cuenta que } K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$1,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol } 312 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

- Sulfato de bario:



inicio                    s  
equilibrio                    s                    s

Se trata una reacción poco cuantitativa, desplazada muy poco a la izquierda, pero lo suficiente para que se cumpla en el equilibrio que:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \text{ y teniendo en cuenta que } K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$1,05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol } 233 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ mol BaSO}_4} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

b) Adicionar sulfato de potasio hace que disminuya la solubilidad del sulfato de plata debido al efecto del ion común. Al añadir un exceso de sulfato, el equilibrio de precipitación se desplaza hacia los reactivos haciendo que precipite más cantidad de sulfato.



**Ejercicio 4-** (Calificación máxima: 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 apartado b)

A partir de los potenciales de reducción estándar que se adjuntan:

- Explique detalladamente cómo construir una pila Daniell.
  - Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila Daniell e indique el sentido del movimiento de los iones metálicos en sus respectivas disoluciones.
  - Razone si en un recipiente de Pb se produce alguna reacción química cuando se adiciona una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Datos.  $E^{\circ}$  (V):  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0,13$ ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$ ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$ .

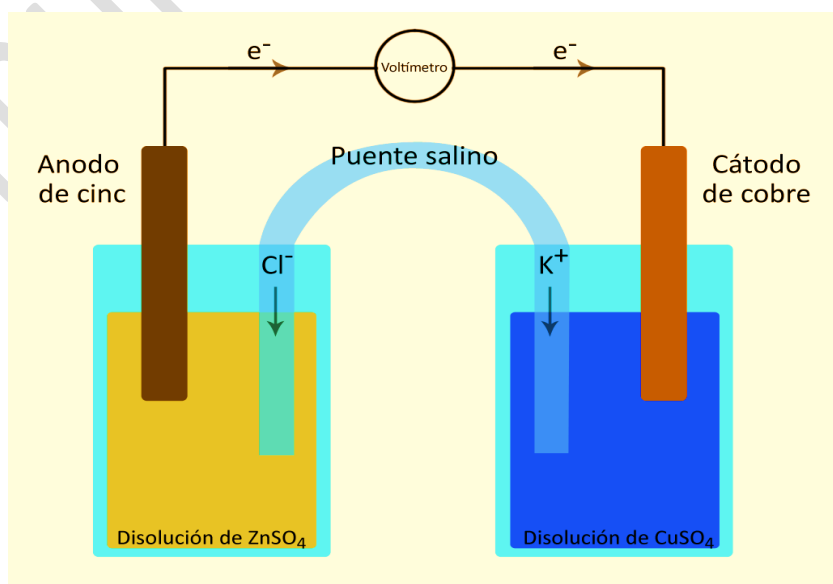
Solución:

a) La pila Daniell o celda de Daniell fue inventada en 1836 por John Frederic Daniell y fue la primera celda galvánica desarrollada. La fuerza electromotriz de esta pila es de 1,10 voltios. Consta de un electrodo de Cobre que actúa como cátodo y otro de Zinc como ánodo.

Se colocan 100 mL de disolución de  $\text{CuSO}_4$  en un vaso de precipitados y se introduce el electrodo de Cu (lámina de Cu) y en otro vaso de precipitados otros 100 mL de disolución de  $\text{ZnSO}_4$  junto al electrodo de Zn.

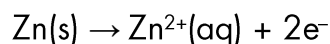
Se prepara el puente salino. Para ello se prepara una disolución saturada de KCl y se llena un tubo en forma de U, se tapan los extremos con algodón prestando especial cuidado de que no queden burbujas de aire. Posteriormente cada extremo del tubo se introduce en cada vaso de precipitado.

Finalmente se conectan los dos electrodos a los bornes de un voltímetro mediante un cable de conexión.



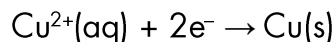


b) En el ánodo (electrodo negativo), el zinc se oxida por medio de la reacción siguiente:



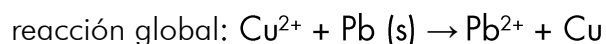
Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  pasan a la disolución.

En el cátodo (electrodo positivo), los iones cobre (II) se reducen a cobre metálico:



Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  al oxidarse a Cu metálico se depositan en el electrodo.

c) Si se produce reacción porque el potencial de reducción del cobre es mayor que el del plomo por lo que el  $\text{Cu}^{2+}$  oxidaría al plomo metálico a  $\text{Pb}^{2+}$ . La reacción que tendría lugar sería:



**Ejercicio 5-** (Calificación: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c)).

Se disuelven 0,675 gramos de ácido cianhídrico en agua hasta completar 500 mL de disolución.

a) Determine su concentración molar.

b) Calcule su pH.

c) Calcule la concentración que debe tener una disolución de ácido clorhídrico para que tenga el mismo pH que la disolución de ácido cianhídrico.

Datos:  $\text{pK}_a$  (ácido cianhídrico) = 9,2. Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14.

Solución:

a)

$$M = \frac{\text{número de moles de HCN}}{\text{Volumen de la disolución (L)}} = \frac{\frac{0,675 \text{ g HCN}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,5 \text{ l}} = 0,05 \text{ mol/l}$$

b) El equilibrio de disociación del ácido en disolución acuosa sería:



inicio	0.05		
equilibrio	0.05-x	x	x

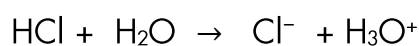


$$K_a = 10^{-pK_a} = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}; \frac{x^2}{0.05 - x} = 10^{-9.2} \rightarrow x^2 + 10^{-9.2}x - 3.15 \cdot 10^{-11} = 0$$

$$x_1 = 1.78 \cdot 10^{-6} \text{ M}; x_2 = -1.78 \cdot 10^{-6} \text{ M (SIN SENTIDO)}$$

Así,  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log [1.78 \cdot 10^{-6}] = 5,75$

c) El HCl al ser un ácido fuerte se disocia completamente, por lo que la concentración de iones hidronio en disolución coincidirá con la concentración inicial del ácido.



De este modo, como  $pH = -\log[H_3O^+] = 5,75 \rightarrow [H_3O^+] = [HCl] = 10^{-5.75} = 1.78 \cdot 10^{-6} \text{ M}$