



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

PRUEBAS DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

LOE – SEPTIEMBRE 2014

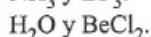
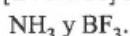
QUÍMICA

INDICACIONES

Debe elegir una opción completa de problemas.

OPCIÓN DE EXAMEN Nº 1

1. [2 PUNTOS] En las siguientes parejas de moléculas, una molécula es polar y la otra no polar.



a) Explica razonadamente la geometría de estas moléculas.

b) Indica razonadamente en cada pareja cuál es la molécula polar y cuál la no polar.

2. [2 PUNTOS] Para la reacción: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$:

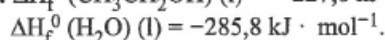
a) Calcula la variación de entalpía de la reacción a 25°C, en condiciones estándar.

b) Razona cuál es el signo de la variación de entropía a 25°C, en condiciones estándar.

c) Razona si será la reacción espontánea a cualquier temperatura.

d) ¿Cómo determinarías la temperatura teórica a la que la energía de Gibbs es igual a cero?

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) (\text{l}) = -227,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) (\text{l}) = -487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;



3. [2 PUNTOS] Para la reacción en fase gaseosa $\text{CO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 .

b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.

c) El orden total de la reacción es dos.

d) Las unidades de la constante de velocidad serán $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

4. [2 PUNTOS] Para las sales cloruro de plata AgCl y sulfuro de plata Ag_2S , cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25 °C, son $1,6 \cdot 10^{-10}$ y $2,1 \cdot 10^{-49}$, respectivamente:

a) Formula los equilibrios heterogéneos de disociación y escribe las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.

b) Calcula la solubilidad de cada una de estas sales en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) ¿Qué efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?

d) A una disolución de Cl^- le adicionamos otra de Ag^+ , tal que las concentraciones finales de ambas especies sea 10^{-4} M . Razona si precipitará $\text{AgCl} (\text{s})$.

DATOS: Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Ag} = 108,0$; $\text{S} = 32,0$.

5. [2 PUNTOS] Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.

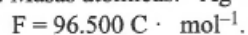
a) Si se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de sal de Ag^+ con una corriente de 2 amperios ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?

b) ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

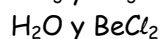
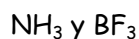
c) Con la misma cantidad de electrones ¿cuántos gramos de Au se depositarán, si se realiza la electrolisis con una disolución acuosa de sal de Au^{3+} ?

d) Para que se deposite la misma cantidad de moles de oro que los que se depositaron de plata, ¿razona si hay que aumentar o disminuir la cantidad de electrones que circulen por la disolución?

DATOS: Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$; $\text{Au} = 197$.



1.- (2 p) En las siguientes parejas de moléculas, una molécula es polar y la otra no polar:



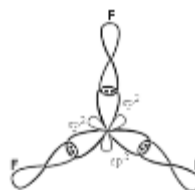
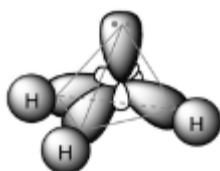
a) Explica razonadamente la geometría de estas moléculas.

Como no disponemos de los números atómicos, no podemos utilizar las configuraciones electrónicas para justificar las hibridaciones orbitales de los átomos centrales. Sin embargo si podemos utilizar el conocimiento de las principales hibridaciones que forman los átomos de N, B, O y Be para responder a esta pregunta.

NH_3 y BF_3

El nitrógeno en el amoníaco forma una hibridación sp^3 , pero donde solo tres de los orbitales híbridos sp^3 son enlazantes (el cuarto es ocupado por un par de electrones no-enlazantes del átomo de nitrógeno). La geometría del amoníaco es de pirámide trigonal.

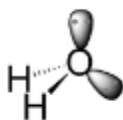
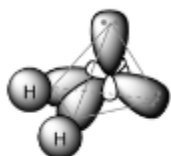
El boro cuando se combina con los halógenos y con el hidrógeno adquiere una hibridación sp^2 . La geometría del trifluoruro de boro es triangular plana.



H_2O y BeCl_2

El oxígeno en el agua forma una hibridación sp^3 , pero donde solo dos de los orbitales híbridos sp^3 son enlazantes (los otros dos están ocupados por dos pares de electrones no-enlazantes del átomo de oxígeno). La geometría del agua es angular.

El berilio cuando se combina con los halógenos y con el hidrógeno adquiere una hibridación sp . La geometría del dicloruro de berilio es triangular plana.

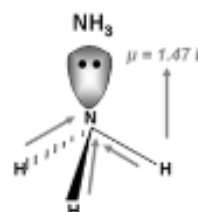
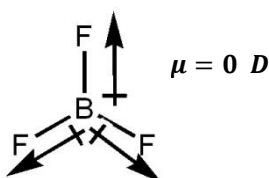


b) Indica razonadamente en cada pareja cuál es la molécula polar y cuál la no polar.

NH_3 y BF_3

La geometría simétrica del trifluoruro de boro hace que se anule la polaridad de los enlaces B - F, dando lugar a una molécula apolar.

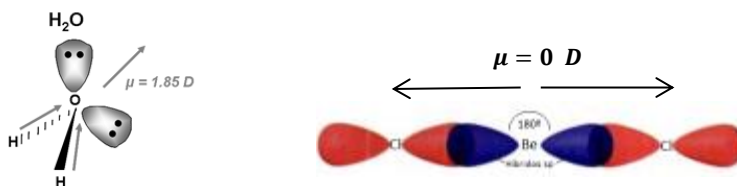
Sin embargo, la falta de simetría de la molécula de amoníaco, hace que la molécula sea polar, ya que lo son los enlaces N - H.



H₂O y BeCl₂

La geometría simétrica del dicloruro de berilio hace que se anule la polaridad de los enlaces Be - Cl, dando lugar a una molécula apolar.

Sin embargo, la falta de simetría de la molécula de agua, hace que la molécula sea polar, ya que lo son los enlaces O - H.



2.- (2 p) Para la reacción: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} (\ell) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (\ell)) = -227,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COOH} (\ell)) = -487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O} (\ell)) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) Calcula la variación de entalpía de la reacción a 25°C, en condiciones estándar.

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r$$
$$\Delta H_R^\circ = (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_3 - \text{COOH} (\ell)} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O} (\ell)} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} (\ell)} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2 (\text{g})}$$
$$\Delta H_R^\circ = (-487) + (-285,8) - (-227,6) - (0) = -545,2 \text{ kJ}$$

La oxidación de un mol de etanol para producir un mol de ácido acético produce un desprendimiento de energía de 545,2 kJ.

NOTA: En la resolución se ha tenido en cuenta, que por definición, $(\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2 (\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$.

b) Razona cuál es el signo de la variación de entropía a 25°C, en condiciones estándar.

El signo de ΔS se puede deducir por los cambios de estado que tienen lugar durante la reacción química, teniendo en cuenta que la entropía de las sustancias en estado gaseoso es muy superior a la de las sustancias en estado líquido, y ésta a su vez es mayor a la de las sustancias en estado sólido. Cualquier variación en el número de moles gaseosos supone una variación de entropía mayor a la de cualquier cambio de estado físico.

En este caso, $\Delta S < 0$, ya que durante la reacción disminuye el número de moles gaseosos.

c) Razona si será la reacción espontánea a cualquier temperatura.

Teniendo en cuenta que el criterio de espontaneidad de una reacción química es que:

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) en las que $\Delta S < 0$ son espontáneas por debajo de una determinada temperatura, tal que:

$$T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

d) ¿Cómo determinarías la temperatura teórica a la que la energía de Gibbs es igual a cero?

La condición $\Delta G = 0$, se corresponde con la situación en la que el sistema alcanza el equilibrio químico. La temperatura a la que se alcanza debe cumplir la condición:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Para poder calcular numéricamente el resultado deberíamos conocer cuantitativamente la variación de entropía de la reacción.

3.- (2 p) Para la reacción en fase gaseosa $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 .

Cierto, ya que en la reacción reaccionan mol a mol, por lo que la velocidad de desaparición de ambos reactivos es la misma.

b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.

Falso, la constante de velocidad, k , es función de la temperatura (Ecuación de Arrhenius) y no del estado físico de un determinado reactivo o producto.

c) El orden total de la reacción es dos.

Cierto, ya que el orden total de reacción es la suma de los órdenes parciales, y en este caso la ecuación de velocidad solo tiene un orden parcial, el del dióxido de nitrógeno, y es 2.

d) Las unidades de la constante de velocidad serán $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$.

Falso, las unidades de k son:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{s}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4.- (2 p) Para las sales cloruro de plata AgCl y sulfuro de plata Ag_2S , cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25°C , son $1,6 \cdot 10^{-10}$ y $2,1 \cdot 10^{-49}$, respectivamente:

DATOS: Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$ $\text{Ag} = 108,0$ $\text{S} = 32,0$

a) Formula los equilibrios heterogéneos de disociación y escribe las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.

	AgCl (s)	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+ \text{ (ac)}$	+	$\text{Cl}^- \text{ (ac)}$
Conc. Inicial (mol/L)	a		--		--
Reacción (mol/L)	-s		s		s
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		s		2s

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

	$\text{Ag}_2\text{S (s)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{ Ag}^+ \text{ (ac)}$	+	$\text{S}^{2-} \text{ (ac)}$
Conc. Inicial (mol/L)	a		--		--
Reacción (mol/L)	-s		2s		s
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		2s		s

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3$$

b) Calcula la solubilidad de cada una de estas sales en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

$$s(\text{AgCl}) = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow s = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 143,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$s(\text{Ag}_2\text{S}) = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,1 \cdot 10^{-49}}{4}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow s = 3,74 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 248 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9,3 \cdot 10^{-15} \text{ g/L}$$

- c) ¿Qué efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?

Se produce una disminución de la solubilidad del cloruro de plata, ya que un aumento de la concentración del ion cloruro, procedente de la disociación del cloruro de sodio, desplaza el equilibrio de solubilidad del cloruro de plata hacia la izquierda (efecto del ion común).

- d) A una disolución de Cl^- le adicionamos otra de Ag^+ , tal que las concentraciones finales de ambas especies sean 10^{-4} M. Razona si precipitará AgCl (s).

Para que se produzca precipitación de sulfato de estroncio debe cumplirse que:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_{ps}$$

$$[10^{-4}] \cdot [10^{-4}] = 10^{-8} > K_{ps} \Rightarrow \text{Si que se produce precipitado}$$

5.- (2 p) Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.

DATOS: Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$; $\text{Au} = 197$
 $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

- a) Si se realiza la electrólisis de una disolución acuosa de sal de Ag^+ con una corriente de 2 amperios ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?

La reacción que tiene lugar en el cátodo de la celda electrolítica es:



La cantidad de carga que tiene que atravesar el cátodo para depositar los 40 g de plata es:

$$Q = 40 \text{ g de Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol de Ag}}{108 \text{ g de Ag}} \cdot \frac{1 F}{1 \text{ mol de Ag}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 F} = 35740,7 \text{ C}$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{35740,7}{2} = 17870,35 \text{ s} \cong 5 \text{ h}$$

- b) ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

$$\text{moles de } e^- = 40 \text{ g de Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol de Ag}}{108 \text{ g de Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol de Ag}} = 0,37 \text{ mol de } e^-$$

- c) Con la misma cantidad de electrones ¿cuántos gramos de Au se depositarán, si se realiza la electrólisis con una disolución acuosa de sal de Au^{3+} ?

La reacción que tendría lugar ahora en el cátodo de la celda electrolítica sería:



$$\text{masa de Au} = 0,37 \text{ mol de } e^- \cdot \frac{1 \text{ mol de Au}}{3 \text{ mol de } e^-} \cdot \frac{197 \text{ g}}{1 \text{ mol de Au}} = 24,3 \text{ g de Au}$$

- d) Para que se deposite la misma cantidad de moles de oro que los que se depositaron de plata, ¿razona si hay que aumentar o disminuir la cantidad de electrones que circulen por la disolución?

Por cada mol de electrones se deposita un mol de plata y un tercio de mol de oro, por lo que si queremos depositar el mismo número de moles de ambos metales, por la disolución de oro tiene que circular triple cantidad de electrones que por la disolución de plata.