

INSTRUCCIONES GENERALES Y CALIFICACIÓN

Después de leer atentamente el examen, responda a cinco preguntas cualesquiera a elegir entre las diez que se proponen.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos. Todas las preguntas se calificarán sobre 2 puntos.

A.1 Dados los siguientes elementos: A ($Z = 11$), B ($Z = 13$) y C ($Z = 17$).

- (0,5 puntos) Identifique cada uno de ellos con su configuración electrónica, nombre, símbolo, grupo y periodo.
- (0,5 puntos) Defina qué es la electronegatividad y ordene los elementos en orden creciente de electronegatividad.
- (0,5 puntos) Escriba los iones positivos más estables de los anteriores elementos y ordénelos de menor a mayor tamaño. Justifique la respuesta.
- (0,5 puntos) Indique qué tipo de enlace se establece entre C y A y entre C con C. Escriba las fórmulas de las especies formadas.

A.2 Complete las siguientes reacciones, formule los reactivos orgánicos, formule y nombre los productos orgánicos mayoritarios obtenidos, y en su caso, la regla que siguen, e indique el tipo de reacción:

- (0,5 puntos) Propeno + $H_2O / H^+ \rightarrow$
- (0,5 puntos) Butan-2-ol + $H_2SO_4 / \text{calor} \rightarrow$
- (0,5 puntos) Cloroetano + $Ag(OH) \rightarrow$
- (0,5 puntos) Etanol + ácido metanoico \rightarrow

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

- (1 punto) Calcule la constante de disociación del ácido hipocloroso a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y su grado de disociación, sabiendo que una disolución acuosa $0,300\text{ M}$ de este ácido tiene un pH de $4,02$ a dicha temperatura.
- (1 punto) Organice las siguientes disoluciones acuosas de igual concentración, en orden creciente de su pH: ácido hipocloroso, hipoclorito de sodio, ácido nítrico, nitrato de potasio, hidróxido de sodio. Justifique la respuesta.

A.4 A $73\text{ }^\circ\text{C}$ se introducen $2,0\text{ mol}$ de A (g) en un recipiente de $2,0\text{ L}$, alcanzándose el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$, y obteniéndose una presión de $7,3\text{ atm}$ de la especie C (g). Calcule:

- (1 punto) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio.
- (0,5 puntos) K_c y K_p .
- (0,5 puntos) Sabiendo que el proceso es exotérmico, razone cómo se modificará el rendimiento de la reacción si se realiza a 1000 K .

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

A.5 Se construye una pila formada por un electrodo de Cr (s) sumergido en una disolución de Cr^{3+} (ac), un electrodo de Ni (s) sumergido en una disolución de Ni^{2+} (ac) y un puente salino:

- (0,5 puntos) Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica final.
- (0,5 puntos) Escriba la notación de la pila e indique en qué sentido circula la corriente en el conductor eléctrico.
- (0,5 puntos) Determine el potencial de dicha pila y explique para qué sirve el puente salino.
- (0,5 puntos) Razone si es una buena elección utilizar una varilla de Cr(s) para agitar una disolución de $NiSO_4$.

Datos. $E^0(V)$: $Cr^{3+}/Cr = -0,74$; $Ni^{2+}/Ni = -0,25$.

B.1 Para las moléculas CO₂ y H₂O

- (0,5 puntos) Indique su geometría molecular según la teoría RPECV.
- (0,5 puntos) Indique la hibridación que presenta el átomo central.
- (1 punto) Justifique su polaridad y diga el tipo de fuerzas intermoleculares que presentan.

B.2 Formule los siguientes compuestos, indique qué tipo/s de isomería/s presentan.

- (0,5 puntos) Butano y metilpropano.
- (0,5 puntos) Pent-2-en-1-ol y 3-metilbut-2-en-2-ol.
- (0,5 puntos) Propanal y propanona.
- (0,5 puntos) Etilmetil éter y propan-2-ol.

B.3 A una temperatura determinada la constante cinética de la reacción en fase gaseosa $A \rightarrow P$ es $k = 5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- (0,5 puntos) Determine el orden total de la reacción y justifique si se trata de una reacción elemental.
- (0,5 puntos) Escriba la ecuación cinética y calcule la velocidad de la reacción cuando $[A] = 0,1 \text{ M}$.
- (0,5 puntos) Si las energías de activación de las reacciones directa e inversa son $E_a^d = 130 \text{ kJ}$ y $E_a^i = 450 \text{ kJ}$, justifique si la reacción directa es exotérmica o endotérmica.
- (0,5 puntos) Justifique, utilizando la ecuación de Arrhenius, cómo afecta a la constante cinética y a la velocidad de la reacción un aumento de temperatura.

B.4 Para la sal acetato de plata, AgCH₃COO:

- (0,5 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad, detallando el estado de las especies, y calcule la solubilidad en mol·L⁻¹.
- (0,5 puntos) Razone cómo varía la solubilidad de una disolución saturada de acetato de plata en agua si se le adicionan unas gotas de disolución de sulfato de plata.
- (1 punto) Calcule si precipitará acetato de plata al mezclar 100 mL de disolución de nitrato de plata 1,5 M con 50 mL de ácido acético 1,5 M. Suponga volúmenes aditivos.
Datos. $K_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,3 \times 10^{-3}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$.

B.5 La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{Ag} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$

- (1 punto) Utilizando el método del ion electrón escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción iónica.
- (1 punto) Calcule los gramos de plata metálica que podrían ser oxidados por 50 mL de una disolución acuosa de MnO₄⁻ 0,20 M.

Dato. Masa atómica (u): Ag = 107,9.

QUÍMICA
CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN Y CALIFICACIÓN

Cada una de las preguntas se podrá calificar con un máximo de 2 puntos.

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 las preguntas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio

- A.1.- 0,5 puntos por apartado.
- A.2.- 0,5 puntos por apartado.
- A.3.- 1 punto por apartado.
- A.4.- 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).
- A.5.- 0,5 puntos por apartado.

- B.1.- 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).
- B.2.- 0,5 puntos por apartado.
- B.3.- 0,5 puntos por apartado.
- B.4.- 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).
- B.5.- 1 punto por apartado.

QUÍMICA SOLUCIONES

(Documento de trabajo orientativo)

A.1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- A (Z=11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, Sodio, Na, Grupo 1, 3º periodo; B (Z=13): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, Aluminio, Al, Grupo 13, 3º periodo; C (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, Cloro, Cl, Grupo 17, 3º periodo.
- La electronegatividad es la tendencia relativa de un átomo a atraer hacia sí los pares de electrones compartidos en un enlace. Aumenta con el número atómico en un periodo ya que los electrones son más atraídos por la mayor carga del núcleo y el radio es menor. En orden creciente: $Na < Al < Cl$.
- Los iones más estables son los que alcanzan la configuración de gas noble. Los iones positivos (cationes) más estables son: Na^+ y Al^{3+} . Son isoelectrónicos, pero el Al^{3+} tiene dos protones más que el Na^+ . Con más protones, más atracción por los electrones y menor tamaño. Por tanto, en orden creciente de tamaño: $Al^{3+} < Na^+$.
- C con A formará: NaCl, enlace iónico; C con C formará: Cl_2 , enlace covalente.

A.2.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $CH_3-CH=CH_2$ (propeno) + H_2O/H^+ → $CH_3-CHOH-CH_3$ (propan-2-ol). Markownikoff. Adición.
- $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$ (butan-2-ol) + $H_2SO_4/calor$ → $CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-eno) + H_2O . Saytzeff. Eliminación o deshidratación.
- CH_3-CH_2Cl (cloroetano) + $Ag(OH)$ → CH_3-CH_2OH (etanol) + $AgCl$. Sustitución.
- CH_3-CH_2OH (etanol) + $HCOOH$ (ácido metanoico) → $HCOO-CH_2-CH_3$ (metanoato de etilo) + H_2O . Esterificación o condensación

(Nota: se admite que el alumno utilice la nomenclatura anterior a 1993)

A.3.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- $pH = 4,02 = -\log [H_3O^+]$; $[H_3O^+] = 10^{-4,02} = 9,55 \times 10^{-5} M = c\alpha = x$
 $HClO + H_2O \rightleftharpoons ClO^- + H_3O^+$
 $c_{eq}: \frac{c(1-\alpha)}{c-x} \quad \frac{c\alpha}{x} \quad \frac{c\alpha}{x} \quad K_a = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{(9,55 \times 10^{-5})^2}{0,300} = 3,04 \times 10^{-8}$
 $\alpha = x/c = 9,55 \times 10^{-5} / 0,300 = 3,18 \times 10^{-4} (0,0318\%)$
- HClO ácido débil, $pH < 7$; NaClO sal, hidroliza el anión $ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$, $pH > 7$; HNO_3 ácido muy fuerte, $pH < 7$; KNO_3 sal, sin hidrólisis, $pH = 7$; NaOH base muy fuerte, $pH > 7$.
Por orden creciente de pH: $HNO_3 < HClO < KNO_3 < NaClO < NaOH$.

A.4.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).

- $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$
 $n_o \quad 2,0$
 $n_{eq} \quad 2,0 - x \quad x \quad x$
 $n(C) = p \cdot V / R \cdot T = 7,3 \times 2,0 / (0,082 \times 346) = 0,51 \text{ mol}; x = n(B) = n(C) = 0,51 \text{ mol}; n(A) = 2,0 - x = 2,0 - 0,51 = 1,5 \text{ mol}; [A] = 1,5 / 2,0 = 0,74 \text{ mol} \cdot L^{-1}; [B] = [C] = 0,51 / 2,0 = 0,26 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- $K_c = [B] \cdot [C] / [A] = 0,26 \times 0,26 / 0,74 = 0,091$;
 $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 2 - 1 = 1$; $K_p = 0,091 \times 0,082 \times 346 = 2,6$.
- Si aumenta la temperatura, según el Principio de Le Châtelier, el sistema se opone a ese aumento y el equilibrio se desplazará en el sentido que absorba calor. Este sistema es exotérmico, por lo que el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, disminuyendo el rendimiento de la reacción.

A.5.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- Cátodo: $Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$; Ánodo: $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3 e^-$; Final: $3 Ni^{2+} + 2 Cr \rightarrow 3 Ni + 2 Cr^{3+}$
- Notación: $Cr(s) | Cr^{3+}(ac) || Ni^{2+}(ac) | Ni(s)$. Por el conductor eléctrico, los electrones viajan desde el ánodo al cátodo.
- $\Delta E^{\circ}_{pila} = E^{\circ} \text{cátodo} - E^{\circ} \text{ánodo} = (-0,25) - (-0,74) = 0,49 V$. El puente salino sirve para cerrar el circuito eléctrico y unir las dos disoluciones permitiendo el tránsito de iones a su través, haciendo posible mantener la neutralidad eléctrica en cada celda.
- Como $\Delta E^{\circ}_{pila} = 0,49 V$, el proceso es espontáneo, y la varilla de Cr se oxida, por lo que no es una buena elección.

QUÍMICA SOLUCIONES

B.1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).

- CO₂: geometría lineal. H₂O: geometría angular.
- CO₂: el C presenta hibridación sp. H₂O: el O presenta hibridación sp³.
- CO₂ es una molécula apolar (los momentos dipolares de sus enlaces se cancelan por geometría), tiene fuerzas de dispersión (fuerzas de London). H₂O es una molécula polar, porque sus enlaces son polares y por la geometría de la molécula no se cancelan, tiene fuerzas dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión (fuerzas de London).

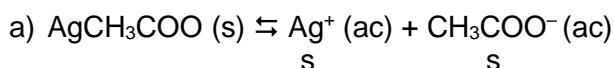
B.2.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (butano) y CH₃-CH(CH₃)-CH₃ (metilpropano). Isómeros de cadena.
- CH₂OH-CH=CH-CH₂-CH₃ (pent-2-en-1-ol) y CH₃-C(OH)=C(CH₃)-CH₃ (3-metilbut-2-en-2-ol). Isómeros de posición e isómeros de cadena.
- CH₃-CH₂-CHO (propanal) y CH₃-CO-CH₃ (propanona). Isómeros de función.
- CH₃-O-CH₂-CH₃ (etilmetil éter) y CH₃-CHOH-CH₃ (propan-2-ol). Isómeros de función.
(Nota: se admite que el alumno utilice la nomenclatura anterior a 1993).

B.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $k = 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $v = k \cdot [\text{A}]^\alpha$, igualando unidades: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^\alpha$; $\alpha = 2$ (orden 2). No puede ser elemental, el orden de reacción no coincide con el coeficiente estequiométrico del reactivo.
- $v = k \cdot [\text{A}]^2$; $v = 5 \times 0,1^2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- $\Delta H_r = E^{\text{da}} - E^{\text{ia}} = 130 - 450 = -320 \text{ kJ}$. Como $\Delta H_r < 0$, la reacción directa es exotérmica. También válido si se explica por el concepto del Estado de Transición, que dice que al estar la energía de los reactivos (130 kJ) más cerca de la del estado de transición que la de los productos (450 kJ), $\Delta H_r < 0$ y la reacción es exotérmica.
- A partir de la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, se puede ver cómo un aumento de temperatura produce un aumento en la constante de velocidad k, y como la velocidad depende directamente de k, esto produce también un aumento en la velocidad de la reacción, v.

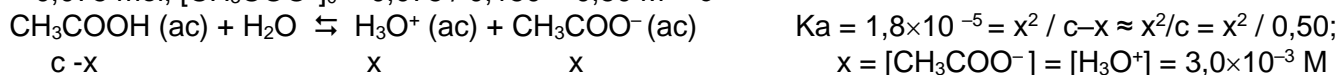
B.4.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).



$$K_s (\text{AgCH}_3\text{COO}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = s \times s = s^2; s = K_s^{1/2} = (2,3 \times 10^{-3})^{1/2} = 0,048 \text{ M}$$

- Al adicionar Ag₂SO₄ → 2 Ag⁺ (ac) + SO₄²⁻ (ac), se aumenta la cantidad de Ag⁺ y la solubilidad del acetato de plata disminuye por efecto del ion común, produciéndose mayor cantidad de AgCH₃COO (s).

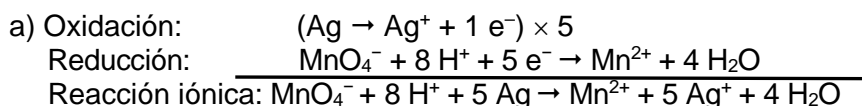
- En disolución: AgNO₃ → Ag⁺ + NO₃⁻ y CH₃COOH + H₂O ⇌ CH₃COO⁻ + H₃O⁺; n(AgNO₃) = n(Ag⁺) = 0,100 × 1,5 = 0,15 mol, V_T = 0,100 + 0,50 = 0,150 mL; [Ag⁺] = 0,15 / 0,150 = 1,0 M; n(CH₃COOH) = 0,050 × 1,50 = 0,075 mol, [CH₃COO⁻]₀ = 0,075 / 0,150 = 0,50 M = c



$$x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = (3 \times 10^{-3}) \times 1 = 3 \times 10^{-3} > K_s (\text{AgCH}_3\text{COO}). \text{ Sí precipita.}$$

B.5.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.



- $n(\text{MnO}_4^-) = 0,050 \times 0,20 = 0,010 \text{ mol}$.

$$\text{Por estequiometría: } n(\text{Ag}) = 5 \times n(\text{MnO}_4^-) = 0,050 \text{ mol}; m(\text{Ag}) = 0,050 \times 107,9 = 5,4 \text{ g}$$