

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.

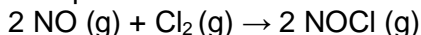
A.1 Considere los elementos A, B y C, con números atómicos Z, Z+1 y Z+2, respectivamente. Sabiendo que B es el gas noble del segundo periodo, responda a las siguientes preguntas:

- (0,5 puntos) Para cada elemento identifique su nombre y símbolo, escriba su configuración electrónica, e indique cuántos electrones desapareados tiene.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el ion más estable de los elementos A y C, indicando el tipo de ion y el símbolo.
- (0,5 puntos) Razone cuál de ellos tiene el mayor radio iónico.
- (0,5 puntos) Formule y nombre el compuesto formado con los elementos A y C, y explique qué tipo de enlace presenta.

A.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,75 puntos) Indique cuál o cuáles de los siguientes compuestos presenta isomería geométrica. Escriba la fórmula desarrollada y el nombre de cada isómero.
i) Propeno ii) But-1-eno iii) Pent-2-eno iv) Propen-2-ol
- (0,75 puntos) Complete las siguientes reacciones, nombre todos los compuestos orgánicos, e indique el tipo de reacción.
i) Hex-1-eno + HCl → ii) Propan-2-ol + oxidante →
- (0,5 puntos) Nombre los siguientes compuestos e indique cuál es el grupo característico principal.
i) CH₃-CH=CH-CHO ii) H-COO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃

A.3 La siguiente reacción es de orden 2 respecto al monóxido de carbono y de orden 1 respecto al cloro:



- (0,5 puntos) Escriba la ecuación de velocidad para dicha reacción, y deduzca las unidades de la constante de velocidad si las concentraciones se miden en mol·L⁻¹ y el tiempo en s.
- (0,5 puntos) A partir de la ecuación de Arrhenius, explique cómo afecta a la velocidad de la reacción un aumento de temperatura.
- (0,5 puntos) Determine la variación de energía de Gibbs estándar de la reacción a 25 °C.
- (0,5 puntos) Justifique si la reacción es espontánea o no a dicha temperatura.

Datos. A 25 °C, ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): NOCl = 51,7; NO = 90,3; S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): NO = 210,6; Cl₂ = 223,0; NOCl = 261,7.

A.4 Se han preparado disoluciones acuosas 0,20 M de los siguientes compuestos a 25 °C: hidróxido de sodio, ácido propanoico, cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio.

- (1 punto) Calcule el pH de las disoluciones de hidróxido de sodio y ácido propanoico.
- (1 punto) Ordene las disoluciones de cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio de mayor a menor carácter ácido. Justifique la respuesta formulando las reacciones de ionización de cada especie, y las de hidrólisis del ion que lo requiera.

Datos. pKa (ácido propanoico) = 4,9; pKa (ácido acético) = 4,75; pKb (amoníaco) = 4,75.

A.5 El dicromato de potasio reacciona con el cloruro de hierro(II) en disolución de ácido clorhídrico, obteniéndose como productos: cloruro de cromo(III), cloruro de hierro(III), cloruro de potasio y agua.

- (1 punto) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción. Indique las especies oxidante y reductora. Ajuste la reacción iónica y la molecular.
- (1 punto) Determine qué masa de dicromato de potasio se necesitará para que reaccione completamente con 50 mL de disolución de cloruro de hierro(II) 0,60 M.

Datos. Masas atómicas (u): O = 16,0; K = 39,1; Cr = 52,0.

B.1 Considere las moléculas: PF_3 y OCS , y responda a las siguientes cuestiones:

- (0,75 puntos) Represente sus estructuras de Lewis e indique cuántos pares de electrones no enlazantes tiene el átomo central.
- (0,75 puntos) Indique y represente sus geometrías moleculares de acuerdo con la teoría RPECV, y escriba la hibridación del átomo central.
- (0,5 puntos) Justifique la polaridad de cada una.

B.2 Responda a las siguientes preguntas:

- (0,75 puntos) Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:
 - Ácido etanodioico
 - 2-Metilbutanoato de propilo
 - 2,3,3-Trimetilpentanal
- (0,5 puntos) Formule una reacción de esterificación o condensación en la que se obtenga como producto 2-metilbutanoato de propilo, y nombre los reactivos.
- (0,75 puntos) Formule y ajuste la reacción de combustión de etanol. A partir de ella, determine la riqueza en etanol de una muestra de 17 g sabiendo que al reaccionar con exceso de oxígeno se obtienen 14,2 L de dióxido de carbono medidos a 25 °C y 785 mmHg.

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

B.3 Se introduce cierta cantidad de COCl_2 en un recipiente de 1,0 L a 500 K y 0,94 atm, produciéndose su descomposición según la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que a dicha temperatura el valor de K_p es 0,19, calcule:

- (0,5 puntos) La concentración molar inicial de COCl_2 .
- (0,75 puntos) Las concentraciones molares de cada especie en el equilibrio.
- (0,75 puntos) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.

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

B.4 Una muestra que está contaminada con $8,3 \times 10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cd^{2+} , se hace reaccionar con un hidróxido para eliminar parte del Cd^{2+} , precipitándolo en forma de hidróxido de cadmio.

- (0,75 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cadmio en agua, detallando el estado de agregación de cada especie. Escriba la expresión de la K_s .
- (0,75 puntos) Calcule el pH mínimo necesario para que se inicie la precipitación del hidróxido.
- (0,5 puntos) Tras la precipitación de cierta cantidad de hidróxido de cadmio, se añade cloruro de cadmio a la disolución. Razone qué efecto tiene lugar y cómo afecta a la solubilidad del hidróxido.

Datos. K_s (hidróxido de cadmio) = $1,2 \times 10^{-14}$; Masa atómica (u): Cd = 112,4.

B.5 Considere los potenciales de reducción que se indican y conteste razonadamente:

- (1 punto) Combinando dos electrodos de los especificados, justifique cuales forman la pila con el potencial más positivo. Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y calcule el potencial de dicha pila.
- (1 punto) Se dispone de dos recipientes con disoluciones de nitrato de plata y nitrato de manganeso(II) y en cada uno se introduce una barra de hierro. ¿En cuál de ellos se formará una capa del otro metal sobre la barra de hierro? Razone la respuesta.

Datos. $E^\circ(\text{V})$: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,125$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,52$.

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.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- A.3.- 0,5 puntos por apartado.
- A.4.- 1 punto por apartado.
- A.5.- 1 punto por apartado.

- B.1.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- B.2.- 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).
- B.3.- 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).
- B.4.- 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).
- B.5.- 1 punto por apartado.

QUÍMICA SOLUCIONES

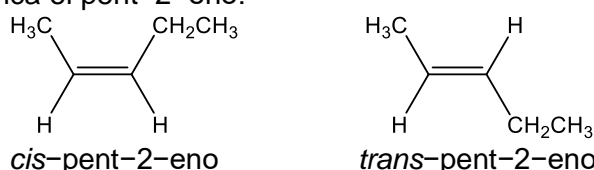
(Documento de trabajo orientativo)

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

- A (Z): flúor; F; $1s^2 2s^2 2p^5$; 1 electrón desapareado. B (Z+1): neón; Ne; $1s^2 2s^2 2p^6$; no tiene electrones desapareados; C (Z+2): sodio; Na; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; 1 electrón desapareado.
- El ion más estable de A es el anión A^- (F^-) y el de C es el catión C^+ (Na^+), pues así adquieren configuración de gas noble.
- El radio de F^- es mayor que el de Na^+ , ya que ambos tienen el mismo número de electrones y el anión tiene menor carga nuclear, por lo que la atracción de los electrones por el núcleo es menor en F^- y en consecuencia aumenta el radio iónico.
- NaF. Fluoruro de sodio. Enlace iónico, ya que se forma por la combinación de un metal y un no metal con gran diferencia de electronegatividad.

A.2.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

- a) Presenta isomería geométrica el pent-2-eno.



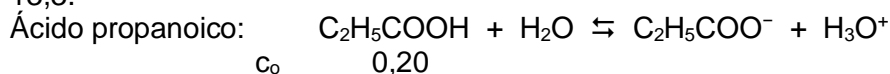
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (2-clorohexano) + $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (1-clorohexano). Adición.
 - $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3 + \text{oxidante} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ (propanona o acetona). Oxidación.
- i) But-2-enal (aldehído); ii) Metanoato de 1-metilpropilo (o butan-2-ilo o *sec*-butilo) (éster).

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

- $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$. $k = v / ([\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2])$. $k = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3 = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, si la temperatura aumenta, también lo hace la constante de velocidad, y en consecuencia también aumenta la velocidad de la reacción.
- $\Delta H_r^\circ = 2 \times 51,7 - 2 \times 90,3 = -77,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta S^\circ = 2 \times 261,7 - 2 \times 210,6 - 223,0 = -120,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -77,2 - 298 \times (-120,8 \times 10^{-3}) = -41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\Delta G^\circ < 0$, por lo que la reacción es espontánea a 25 °C.

A.4.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) Hidróxido de sodio: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$; $[\text{OH}^-] = 0,20 \text{ M}$; $\text{pOH} = -\log(0,20) = 0,70$; $\text{pH} = 14 - 0,70 = 13,3$.



$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]; 10^{-4,9} = 1,3 \times 10^{-5} = x^2 / (0,20 - x) \approx x^2 / 0,20;$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ M}. \text{pH} = -\log(1,6 \times 10^{-3}) = 2,8.$$

- b) Cloruro de amonio: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. El Cl^- no se hidroliza; el NH_4^+ sí: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, produciendo iones H_3O^+ , dando una disolución ácida.

Cloruro de potasio: $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$. K^+ y Cl^- no se hidrolizan, por lo que la disolución es neutra.

Etanoato de sodio: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$. El Na^+ no se hidroliza; el CH_3COO^- sí: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, produciendo OH^- , con lo que la disolución es básica.

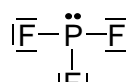
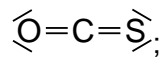
Por tanto, el orden decreciente de carácter ácido es: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl} > \text{CH}_3\text{COONa}$.

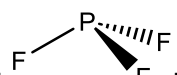
A.5.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) Oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-) \times 6$
 Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 Reacción iónica: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 Reacción molecular: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{FeCl}_2 + 14 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{CrCl}_3 + 6 \text{FeCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$
 Oxidante: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); reductor: Fe^{2+} (o FeCl_2).

b) $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n(\text{FeCl}_2) = 0,60 \times 0,050 = 0,030 \text{ mol}$. $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{FeCl}_2) / 6 = 0,030 / 6 = 0,0050 \text{ mol}$. $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0050 \times 294,2 = 1,5 \text{ g}$.

B.1.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

a) PF_3 : ; el átomo central (P) tiene un par no enlazante. OCS : ; el átomo central (C) no tiene pares no enlazantes.

b) PF_3 : ; pirámide trigonal; P: sp^3 . OCS : $\text{O}-\text{C}-\text{S}$; lineal; C: sp .

c) PF_3 es polar porque los enlaces son polares, con momentos dipolares que no se cancelan por geometría, además de tener un par de electrones libres sobre el átomo central. OCS es polar porque sus enlaces son polares, con momentos dipolares que no se cancelan por simetría ya que tienen distinta magnitud.

B.2.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).

a) i) $\text{HOOC}-\text{COOH}$; ii) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; iii) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$.

b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (ácido 2-metilbutanoico) + $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (propan-1-ol) \rightarrow $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{CO}_2) = p \cdot V / R \cdot T = [(785 / 760) \times 14,2] / (0,082 \times 298) = 0,60 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}) = n(\text{CO}_2) / 2 = 0,60 / 2 = 0,30 \text{ mol}$$
. $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}) = 0,30 \times 46,0 = 14,0 \text{ g}$.

$$\text{riqueza} = (14,0 / 17,0) \times 100 = 82 \%$$
.

B.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).

a) $[\text{COCl}_2]_0 = n / V = p / R \cdot T = 0,94 / (0,082 \times 500) = 0,023 \text{ M}$.

b) $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

c_0	0,023	0	0
c_{eq}	$0,023 - x$	x	x

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$
; $\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$; $K_c = K_p \cdot (RT)^{-1} = 0,19 \times (0,082 \times 500)^{-1} = 4,6 \times 10^{-3}$;

$$K_c = [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] / [\text{COCl}_2]$$
; $4,6 \times 10^{-3} = x^2 / (0,023 - x)$; $x = 8,2 \times 10^{-3}$;

$$[\text{COCl}_2] = 0,023 - x = 0,023 - 8,2 \times 10^{-3} = 0,015 \text{ M}$$
; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = x = 8,2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

c) $p = n / V \cdot R \cdot T$; $p = c \cdot R \cdot T$. $p(\text{COCl}_2) = 0,015 \times 0,082 \times 500 = 0,62 \text{ atm}$. $p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = 8,2 \times 10^{-3} \times 0,082 \times 500 = 0,34 \text{ atm}$.

B.4.- Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

a) $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$ (válida si lo escriben en sentido contrario); $K_s = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$.

b) $[\text{Cd}^{2+}] = (8,3 \times 10^{-4} / 10^3) / 112,4 = 7,4 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{OH}^{-}] = (K_s / [\text{Cd}^{2+}])^{1/2} = (1,2 \times 10^{-14} / 7,4 \times 10^{-9})^{1/2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$. $\text{pOH} = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = 2,9$. $\text{pH} = 14 - 2,9 = 11,1$.

c) El cloruro de cadmio añadido a la disolución se disocia totalmente en sus iones, aportando así más Cd^{2+} a la disolución, por lo que se produce efecto del ion común (Cd^{2+}). La solubilidad del hidróxido disminuye ya que, según el Principio de Le Châtelier, al aumentar la concentración de productos, el equilibrio se desplazará hacia la formación de reactivos, aumentando la cantidad de hidróxido precipitado.

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

a) $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$. Por tanto, la pila con mayor potencial está formada por los electrodos con el mayor y el menor potencial de reducción, en este caso, Au^{3+}/Au y Mn^{2+}/Mn , respectivamente.

$$\text{Cátodo: } \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$$
. $\text{Ánodo: } \text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$. $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 1,52 - (-1,18) = 2,70 \text{ V}$.

b) Se formará una capa de Ag sobre la barra de hierro. Para que se deposite el metal sobre la barra de hierro, se tiene que producir la oxidación del hierro y la reducción del otro metal. Esto solo es posible si el potencial de reducción del otro metal es mayor que el de Fe^{2+}/Fe , lo cual se cumple para Ag^{+}/Ag pero no para Mn^{2+}/Mn . También válido si se justifica $E^{\circ}_{\text{pila}} > 0$ del proceso de oxidación del hierro en el recipiente de nitrato de plata.