

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 (2 puntos) Considere los siguientes elementos: A (nitrogenoide del periodo 3), B ($Z = 11$), C (subnivel 3p con solo dos electrones) y D (periodo 2, grupo 15).

- Identifique cada elemento con su nombre y símbolo.
- Determine la configuración electrónica de cada elemento.
- Justifique si la segunda energía de ionización del elemento A es menor que la del B.
- Formule el compuesto formado por los elementos A y B y razone si presenta conductividad eléctrica en estado fundido.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

A.2 (2 puntos) Se preparan las siguientes disoluciones acuosas: NH_4^+ , CH_3COO^- , HClO_4 y KCN .

- Escriba las reacciones de disociación en agua de cada una de las especies.
- Justifique sin hacer cálculos si el pH de cada disolución es ácido, básico o neutro.
- Si se parte de la misma concentración inicial, explique cuál de las disoluciones tiene mayor basicidad.

Datos. K_a (ácido acético) = $1,8 \times 10^{-5}$; K_a (ácido cianhídrico) = $4,9 \times 10^{-10}$; K_b (amoníaco) = $1,8 \times 10^{-5}$.

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

A.3 (2 puntos) Se mezclan 0,250 L de disolución de sulfato de potasio $3,00 \times 10^{-2}$ M con 0,250 L de disolución de nitrato de bario $2,00 \times 10^{-3}$ M. Considere los volúmenes aditivos.

- Escriba el equilibrio de solubilidad que tiene lugar.
- Justifique numéricamente si se forma algún precipitado.
- Explique cómo varía la solubilidad del sulfato de bario cuando se le añade una disolución de sulfato de amonio.

Dato. K_s (sulfato de bario) = $1,1 \times 10^{-10}$.

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

A.4 (2 puntos) Considere los electrodos: Sn^{2+}/Sn , $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (en medio ácido clorhídrico), Zn^{2+}/Zn y $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

- Razone qué dos electrodos forman la pila a la que corresponde el proceso con menor ΔG^0 .
- Haga los cálculos pertinentes que le permitan razonar si un recipiente de zinc se deteriora al almacenar en él una disolución de KMnO_4 en medio ácido.
- Ajuste por el método del ion-electrón la ecuación iónica y molecular del proceso redox del apartado b).

Datos. $E^0(\text{V})$: $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$; $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51$; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,61$.

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

A.5 (2 puntos) Considere los compuestos propan-2-ol, propanal, etil metil éter y ácido propanoico:

- Formúlelos con su fórmula semidesarrollada.
- Escriba la reacción de formación de un éster a partir de algún o algunos de los compuestos del enunciado y nombre el producto.
- Escriba la reacción de formación de un alqueno a partir de algún compuesto del enunciado y utilizando ácido sulfúrico en caliente. Nombre el alqueno y el tipo de reacción.
- Indique cuáles son isómeros de función.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

B.1 (2 puntos) Responda las siguientes cuestiones:

- Para la molécula NF_3 , indique la hibridación del átomo central, número de orbitales híbridos y número de electrones en cada orbital híbrido.
- Justifique si la molécula NF_3 es polar o apolar.
- Explique la solubilidad del propan-2-ol en agua en función de las fuerzas intermoleculares existentes.

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

B.2 (2 puntos) Se ha llevado a cabo la reacción: $\text{A (g)} + 2 \text{B (g)} \rightarrow 2 \text{C (g)}$ en dos condiciones experimentales diferentes, obteniéndose la ecuación de velocidad $v = k[\text{B}]$ y los siguientes valores de energías:

Experimento	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	2	-0,3
2	0,5	-0,3

- Justifique en cuál de los experimentos la reacción es más lenta.
- Explique cómo se modifica la velocidad de la reacción al duplicar la concentración inicial de A.
- Determine el orden total de la reacción y las unidades de la constante de velocidad.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de temperatura.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

B.3 (2 puntos) En medio ácido sulfúrico, reaccionan una disolución de dicromato de potasio con una disolución de sulfato de hierro (II), y se obtiene sulfato de cromo (III), sulfato de hierro (III), sulfato de potasio y agua.

- Ajuste la reacción iónica global por el método del ion-electrón e indique cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.
- Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.
- Calcule el rendimiento con el que transcurre esta reacción si a partir de 4,0 g de dicromato de potasio se obtienen 12,0 g de sulfato de hierro (III).

Datos. Masas atómicas: O = 16,0; S = 32,1; K = 39,1; Cr = 52,0; Fe = 55,8.

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

B.4 (2 puntos) A 30 °C se introducen 138 g de N_2O_4 en un matraz de 50,0 L, transcurriendo la siguiente reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, con $K_p = 0,21$.

- Escriba equilibrio y exprese el número de moles en equilibrio de cada compuesto en función del grado de disociación.
- Obtenga el grado de disociación.
- Justifique, sin realizar cálculos, si el grado de disociación aumenta, disminuye o permanece constante cuando la reacción tiene lugar a la misma temperatura, pero a menor presión.

Datos. Masas atómicas: N = 14; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

B.5 (2 puntos) Responda las siguientes cuestiones:

- Formule o nombre los siguientes compuestos, según proceda:
 $\text{CH}_3\text{-CHOH-C}\equiv\text{C-CH}_3$; 1,3-pentanodiamina; ácido propanodioico.
- Formule la reacción, indique de qué tipo es, y nombre los compuestos orgánicos implicados:
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{oxidante} \rightarrow$
- Formule la reacción, indique de qué tipo es, y nombre los compuestos orgánicos implicados:
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{-COOH}$ (en medio ácido) $\rightarrow$

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

QUÍMICA
CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

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

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

QUÍMICA
SOLUCIONES
(Documento de trabajo orientativo)

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

- A (fósforo, P), B (sodio, Na), C (silicio, Si), D (nitrógeno, N).
- A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. D: $1s^2 2s^2 2p^3$.
- La segunda energía de ionización de A es menor que la de B, porque B al pasar de B^+ a B^{2+} tiene que perder su estructura de gas noble y eso requiere una energía más elevada que la necesaria para pasar de A^+ a A^{2+} .
- Na_3P . Si presenta conductividad en estado fundido. Es un compuesto iónico y los iones se mueven en estado fundido conduciendo la electricidad.

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

- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$; $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$; $HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$; $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$; $CN^- + H_2O \rightleftharpoons CNH + OH^-$
- NH_4^+ : pH ácido, porque genera iones H_3O^+ en disolución; CH_3COO^- : pH básico, porque genera iones OH^- en disolución; $HClO_4$: pH ácido, porque genera iones H_3O^+ en disolución; KCN : pH básico, porque el ion K^+ no sufre hidrólisis pero el ion CN^- sufre hidrólisis generando iones OH^- .
- Las disoluciones básicas son las de las especies CH_3COO^- y KCN . Tiene mayor basicidad la de mayor K_b . $K_b(CN^-) = 10^{-14} / 4,9 \times 10^{-10} = 2 \times 10^{-5}$. La disolución de KCN es más básica que la de CH_3COO^- porque K_b del ion cianuro es mayor que la del CH_3COO^- .

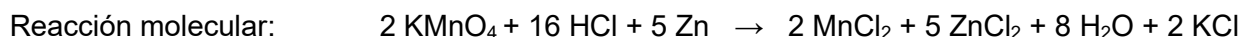
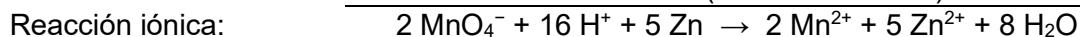
A.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y c); 1 punto apartado b).

- $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4$.
- Concentraciones iniciales: $[K_2SO_4]_i = [SO_4^{2-}]_i = (0,250 \times 3,00 \times 10^{-2}) / 0,500 = 1,50 \times 10^{-2} M$; $[Ba(NO_3)_2]_i = [Ba^{2+}]_i = (0,250 \times 2,00 \times 10^{-3}) / 0,500 = 1,00 \times 10^{-3} M$. Precipita $BaSO_4$ si $[SO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] > K_s$; $1,50 \times 10^{-2} \times 1,00 \times 10^{-3} = 1,50 \times 10^{-5} > 1,1 \times 10^{-10}$; luego sí precipita.
- La solubilidad del $BaSO_4$ disminuye por efecto del ion común. La adición de SO_4^{2-} proveniente de la disolución de sulfato de amonio desplaza el equilibrio $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ hacia la izquierda.

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

- Los electrodos Ce^{4+}/Ce^{3+} y Zn^{2+}/Zn , que son los electrodos con mayor y menor potencial de reducción respectivamente. Así $E^0 = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo} = 1,61 - (-0,76) = 2,37 V$ es el mayor valor posible de E^0 , lo que corresponde con el proceso de menor ΔG^0 .
- Sí se deteriora el recipiente de zinc porque se oxida, ya que $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^0(Zn^{2+}/Zn)$.
- $$2 \times (MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O)$$

$$5 \times (Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-)$$



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

- $CH_3-CHOH-CH_3$ (propan-2-ol); CH_3-CH_2-CHO (propanal); $CH_3-O-CH_2-CH_3$ (etil metil éter); CH_3-CH_2-COOH (ácido propanoico).
- CH_3-CH_2-COOH (ácido propanoico) + $CH_3-CHOH-CH_3$ (propan-2-ol) $\rightarrow$ $CH_3-CH_2-COO-CH(CH_3)-CH_3$ (propanoato de isopropilo o propanoato de metiletilo) + H_2O
- $CH_3-CHOH-CH_3 + H_2SO_4 / calor \rightarrow CH_3-CH=CH_2$ (propeno); eliminación (deshidratación).
- $CH_3-CHOH-CH_3$ (propan-2-ol) y $CH_3-O-CH_2-CH_3$ (etil metil éter).

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

QUÍMICA SOLUCIONES

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

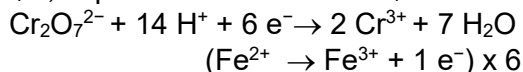
- El átomo central N, presenta hibridación sp^3 . Cuatro orbitales híbridos. Dos electrones en cada orbital híbrido.
- La molécula (NF_3) es polar, ya que los momentos dipolares de enlace no se anulan por geometría.
- Propan-2-ol es soluble en agua debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas del agua y el grupo OH del propan-2-ol.

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

- En el experimento 1 la reacción es más lenta, porque tiene mayor energía de activación.
- No cambia, porque la velocidad no es función de $[A]$.
- El orden total es 1. $\{\text{unidades } k\} = \{\text{unidades } v\} / \{\text{unidades } c\} = \{\text{unidades } t\}^{-1}$. Por ejemplo, s^{-1} .
- Un aumento de temperatura provoca un aumento de la constante de velocidad y, por tanto, la velocidad de la reacción aumenta. (Se considerará válida la respuesta si el alumno lo justifica por el aumento en el número de choques).

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

- Especie oxidante: $K_2Cr_2O_7$ o $Cr_2O_7^{2-}$; especie reductora: $FeSO_4$ o Fe^{2+} .



Reacción iónica global: $Cr_2O_7^{2-} + 6 Fe^{2+} + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 7 H_2O$.

- Reacción molecular: $K_2Cr_2O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7 H_2O$.

- $M(K_2Cr_2O_7) = 294,2$; $M(Fe_2(SO_4)_3) = 399,9$.

$n_{\text{teórico}}(Fe_2(SO_4)_3) = 3n_i(K_2Cr_2O_7) = 3 \times 4,0 / 294,2 = 0,041 \text{ mol}$; $n_{\text{real}}(Fe_2(SO_4)_3) = 12,0 / 399,9 = 0,030 \text{ mol}$; $\text{rendimiento} = n_{\text{real}}(Fe_2(SO_4)_3) / n_{\text{teórico}}(Fe_2(SO_4)_3) = 0,030 / 0,041 = 0,73 \text{ (73 \%)}.$

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

- $n(N_2O_4) = 138 / 92 = 1,50 \text{ mol}.$

		$N_2O_4 \text{ (g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 NO_2 \text{ (g)}$
Moles iniciales:	n_0	1,50		0
Moles en el equilibrio:	n_{eq}	$1,50 (1 - \alpha)$		$2 \times 1,50\alpha = 3,0\alpha$

- $p(N_2O_4) = n(N_2O_4)RT / V = 1,50 (1 - \alpha) \times 0,082 \times 303 / 50,0 = 0,74 (1 - \alpha) \text{ atm}$; $p(NO_2) = n(NO_2) \cdot R \cdot T / V = 3,0\alpha \times 0,082 \times 303 / 50,0 = 1,49\alpha \text{ atm}$; $K_p = p(NO_2)^2 / p(N_2O_4)$; $0,21 = (1,49\alpha)^2 / (0,74 (1 - \alpha))$; $\alpha = 0,23 \text{ (23\%)}$.
- El grado de disociación aumenta. De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, la disminución en la presión favorece el desplazamiento del equilibrio hacia donde hay mayor número de moles gaseosos, o sea, hacia la obtención de NO_2 , por lo que α aumenta.

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

- $CH_3-CHOH-C \equiv C-CH_3$ (pent-3-in-2-ol); 1,3-pentanodiamina: $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-NH_2$; ácido propanodioico: $COOH-CH_2-COOH$.
- CH_3-CH_2-CHO (propanal) + oxidante $\rightarrow CH_3-CH_2-COOH$ (ácido propanoico). Oxidación.
- $CH_3-CH_2-CH_2OH$ (propan-1-ol) + CH_3-COOH (ácido etanoico o ácido acético) $\rightarrow CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ (etanoato de propilo o acetato de propilo). Condensación (esterificación).

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