

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 ($Z = 17$) y B ($Z = 12$).

- (0,5 puntos) Escriba la configuración electrónica e indique el nombre, símbolo, grupo y periodo de ambos.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el elemento de mayor energía de ionización.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el ion más estable de cada elemento y escriba sus configuraciones electrónicas.
- (0,5 puntos) Explique si el radio del ion más estable de cada elemento es mayor o menor que el de su respectivo átomo neutro.

A.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule el compuesto 3-bromo-4-metilpentanal. Formule y nombre un isómero de función.
- (0,5 puntos) Formule y nombre dos isómeros de posición del éter con fórmula molecular $C_4H_{10}O$.
- (0,5 puntos) Escriba y ajuste la reacción de combustión del compuesto etino.
- (0,5 puntos) Escriba la reacción de obtención del ácido 2-metilbutanoico a partir del aldehído necesario, indicando el tipo de reacción que se produce y nombrando dicho aldehído.

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad del fluoruro de magnesio, indicando el estado de cada especie. Escriba la expresión para K_s en función de la solubilidad.
- (0,5 puntos) Determine el valor de la solubilidad del fluoruro de magnesio en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- (0,5 puntos) Determine la concentración de ion fluoruro en una disolución saturada de fluoruro de magnesio.
- (0,5 puntos) Justifique cómo varía la solubilidad del fluoruro de magnesio al añadirle un exceso de ácido fluorhídrico.

Datos. K_s (fluoruro de magnesio) = $5,2 \times 10^{-11}$; Masas atómicas (u): F = 19,0; Mg = 24,3.

A.4 La reacción en fase gaseosa $2 A \rightarrow 2 B + C$ es de segundo orden. Cuando la concentración de A es 0,050 M presenta una velocidad de $7,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- (0,5 puntos) Escriba la ecuación de velocidad y deduzca las unidades de la constante de velocidad.
- (0,5 puntos) Determine la constante de velocidad y calcule la velocidad cuando la concentración de A sea 0,090 M.
- (0,5 puntos) Justifique cómo afecta a la velocidad de la reacción la presencia de un catalizador.
- (0,5 puntos) Justifique, mediante la ecuación de Arrhenius, cómo afecta a la constante de velocidad un aumento de la temperatura.

A.5 La reacción entre dióxido de azufre y sulfato de cobre(II), en presencia de cloruro de sodio, permite preparar cloruro de cobre(I), produciéndose también sulfato de sodio y ácido sulfúrico.

- (0,75 puntos) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar. Indique las especies que actúan como oxidante y reductora.
 - (0,75 puntos) Ajuste las reacciones iónica y molecular.
 - (0,5 puntos) Calcule el volumen de SO_2 que reacciona con 7,0 g de sulfato de cobre(II), a 1,0 atm y 25 °C.
- Datos. Masas atómicas (u): O = 16,0; S = 32,0; Cu = 63,5. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

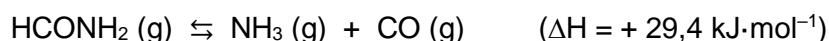
B.1 Para las moléculas: NH₃ y SH₂.

- (0,5 puntos) Indique y represente la geometría molecular aplicando el método de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV).
- (0,5 puntos) Indique la hibridación del átomo central.
- (0,5 puntos) Justifique su polaridad.
- (0,5 puntos) Justifique la fuerza intermolecular más importante que presenta cada una de ellas.

B.2 Formule los reactivos y el producto mayoritario de las siguientes reacciones. Indique el tipo de reacción, la regla que sigue si es el caso, y nombre los productos.

- (0,75 puntos) 3-metilpent-2-eno + HCl →
- (0,75 puntos) 3-metilpentan-2-ol + H₂SO₄(concentrado) →
- (0,5 puntos) Ácido pentanoico + etanol →

B.3 Cuando se calientan 0,20 mol de HCONH₂ a 127 °C en un reactor de 5,0 L, tiene lugar la siguiente reacción:



alcanzándose en el equilibrio una presión total de 1,6 atm.

- (0,75 puntos) Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.
- (0,75 puntos) Calcule K_c, K_p y la fracción molar del reactivo que queda sin descomponer.
- (0,5 puntos) Justifique lo que ocurrirá en el equilibrio al aumentar la temperatura.

Dato. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

B.4 Responda a las siguientes cuestiones:

- (1 punto) La biotina es un ácido monoprótico, HA. Una disolución de biotina 0,010 M tiene un pH de 3,3. Determine la constante de disociación y el grado de disociación.
- (1 punto) Determine el volumen de una disolución de hidróxido de sodio 0,050 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución de HA.

B.5 A través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de CdSO₄, se hace pasar una corriente de 2,50 A durante 90 minutos, observándose que se deposita Cd y se desprende oxígeno molecular.

- (1 punto) Escriba las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica y molecular, ajustadas por el método del ion electrón, indicando el estado de las especies.
- (1 punto) Calcule los gramos de Cd depositados.

Datos. E⁰(V): Cd²⁺/Cd = - 0,40; O₂/H₂O = 1,23. F = 96485 C·mol⁻¹. Masa atómica (u): Cd = 112,4.

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

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

QUÍMICA SOLUCIONES

(Documento de trabajo orientativo)

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

- a) A (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; cloro, Cl, grupo 17, tercer periodo. B (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; magnesio, Mg, grupo 2, tercer periodo.
- b) El elemento de mayor energía de ionización es el cloro, A. La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón a un átomo en estado gaseoso y en su estado fundamental. En un periodo aumenta al aumentar el número atómico Z, porque aumenta la carga nuclear y el electrón está más atraído por el núcleo.
- c) El que tiene la configuración electrónica del gas noble más cercano. Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$.
- d) El radio del Cl^- es mayor que el del Cl ya que en el anión el número de electrones es mayor que el de protones, por lo que la atracción del núcleo por los electrones es menor. El radio del Mg^{2+} es menor que el del Mg, porque el número de electrones en el catión es menor que el de protones, por lo que los electrones experimentan mayor atracción por el núcleo. También es válida la justificación haciendo uso del concepto de repulsión entre electrones.

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

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_2\text{-CHO}$. Isómero: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CO-CH}_3$,
3-bromo-4-metilpentan-2-ona.
- b) Dos de los siguientes compuestos: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (dietil éter), $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (metilpropil éter), $\text{CH}_3\text{-O-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ (metilisopropil éter).
- c) $\text{HC}\equiv\text{CH} + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$ (2-metilbutanal) + oxidante $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ (ácido 2-metilbutanoico). Reacción de oxidación.
(Nota: se admite que el alumno utilice la nomenclatura anterior a 1993)

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

- a) $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{\text{s}}{\text{Mg}^{2+}(\text{ac})} + \underset{2\text{s}}{2 \text{F}^-(\text{ac})}$
 $K_s(\text{MgF}_2) = s \times (2s)^2 = 4s^3$.
- b) $5,2 \times 10^{-11} = 4s^3$; $s = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $s' = 2,4 \times 10^{-4} \times 62,3 = 0,015 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- c) $[\text{F}^-] = 2s = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- d) La solubilidad disminuye por efecto del ion común, porque según el Principio de Le Châtelier, un exceso de concentración de producto hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de reactivos.

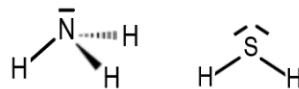
A.4.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $v = k \cdot [\text{A}]^2$. $\text{M}\cdot\text{t}^{-1} = k \cdot \text{M}^2$; $k = \text{M}^{-1}\cdot\text{t}^{-1}$.
- b) $v = k \cdot [\text{A}]^2$; $k = v / [\text{A}]^2$; $k = 7,8 \times 10^{-4} / 0,050^2 = 0,31 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $v = 0,31 \times 0,090^2 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- c) El catalizador modifica el mecanismo de reacción disminuyendo la energía de activación y, por tanto, aumenta la velocidad de la reacción.
- d) Según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, un aumento de temperatura aumenta la k.

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

- a) Oxidación: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+$
Reducción: $\text{Cu}^{2+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
Especie oxidante: CuSO_4 (Cu^{2+}); especie reductora: SO_2 .
- b) $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+$
 $2 \times (\text{Cu}^{2+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+)$
Reacción iónica: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{Cu}^+$
Reacción molecular: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CuCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.
- c) $n(\text{CuSO}_4) = 7,0 / 159,5 = 0,044 \text{ mol}$. Por estequiometría $n(\text{SO}_2) = n(\text{CuSO}_4) / 2 = 0,022 \text{ mol}$.
 $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $V(\text{SO}_2) = 0,022 \times 0,082 \times 298 / 1,0 = 0,54 \text{ L}$.

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



- a) NH₃: pirámide trigonal.
SH₂: angular.
- b) N: sp³. S: sp³.
- c) NH₃: polar. Los enlaces son muy polares y el par de electrones en el N también contribuye a la polaridad.
SH₂: polar. Los enlaces son polares y los pares de electrones en el S también contribuyen a la polaridad. Los momentos dipolares no se anulan en ninguna de las dos moléculas.
- d) NH₃: La más importante es el enlace de hidrógeno. El nitrógeno, además de poseer un par de electrones no enlazados y tener un carácter muy electronegativo, es muy pequeño.
SH₂: La más importante es la dipolo-dipolo, ya que tiene momento dipolar permanente.

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

- a) CH₃-CH=C(CH₃)-CH₂-CH₃ + HCl → CH₃-CH₂-C(Cl)(CH₃)-CH₂-CH₃ (3-cloro-3-metilpentano).
Adición. Regla de Markovnikov.
- b) CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CHOH-CH₃ + H₂SO₄(concentrado) → CH₃-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₃
(3-metilpent-2-eno). Eliminación o deshidratación. Regla de Saytzev.
- c) CH₃-(CH₂)₃-COOH + CH₃-CH₂OH → CH₃-(CH₂)₃-COO-CH₂-CH₃ (pentanoato de etilo) + H₂O.
Esterificación o condensación.

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

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

- a)
- | | | | | | |
|-----------------|------------------------|---|---------------------|---|--------|
| | HCONH ₂ (g) | ⇌ | NH ₃ (g) | + | CO (g) |
| n ₀ | 0,20 | | 0 | | 0 |
| n _{eq} | 0,20 - x | | x | | x |
- $p_T = n_T \cdot R \cdot T / V$; $1,6 = n_T \times 0,082 \times 400 / 5,0$; $n_T = 0,24$ mol; $0,24 = 0,20 + x$; $x = 0,040$ mol
 $n_{eq}(\text{HCONH}_2) = 0,20 - x = 0,16$ mol; $[\text{HCONH}_2]_{eq} = 0,16 / 5,0 = 0,032$ M; $[\text{NH}_3]_{eq} = [\text{CO}]_{eq} = 0,040 / 5,0 = 0,0080$ M.
- b) $K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}] / [\text{HCONH}_2] = 0,0080^2 / 0,032 = 2,0 \times 10^{-3}$. $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 2 - 1 = 1$;
 $K_p = 2,0 \times 10^{-3} \times 0,082 \times 400 = 0,066$; $x(\text{HCONH}_2) = 0,16 / 0,24 = 0,67$.
- c) La reacción es endotérmica y, según el Principio de Le Châtelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia donde la reacción absorbe calor, hacia los productos.

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

- a) $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$; $3,3 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,3} = 5,0 \times 10^{-4}$ M
- | | | | | | | | |
|-----------------|-----------|---|------------------|---|----------------|---|-------------------------------|
| | HA | + | H ₂ O | ⇌ | A ⁻ | + | H ₃ O ⁺ |
| c ₀ | 0,010 | | | | | | |
| c _{eq} | 0,010 - x | | | | x | | x = 5,0 × 10 ⁻⁴ M |
- $K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]$; $K_a = (5,0 \times 10^{-4})^2 / (0,010 - 5,0 \times 10^{-4})$; $K_a = 2,6 \times 10^{-5}$.
 $x = c_0 \alpha$; $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]_0 = 5,0 \times 10^{-4} / 0,010 = 0,050$ (5,0%).
- b) $n(\text{ácido}) = n(\text{base})$; $M(\text{ácido}) \cdot V(\text{ácido}) = M(\text{base}) \cdot V(\text{base})$;
 $0,010 \times 100 = 0,050 \times V(\text{base})$; $V(\text{base}) = 20$ mL.

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

- a) Ánodo: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 4 \text{e}^-$
 Cátodo: $2 \times (\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s}))$
 $2 \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Cd}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac})$
 $2 \text{CdSO}_4(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Cd}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$.
- b) $m(\text{Cd depositados}) = (I \times t \times M) / (F \times n_e) = (2,50 \times 5400 \times 112,4) / (96485 \times 2) = 7,86$ g.