

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 Kb. $K_b(CN^-) = 10^{-14} / 4,9 \times 10^{-10} = 2 \times 10^{-5}$. La disolución de KCN es más básica que la de CH_3COO^- porque Kb del ion cianuro es mayor que la del CH_3COO^- .

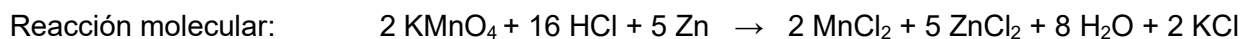
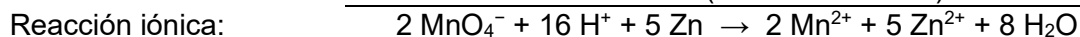
A.3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y c); 1 punto apartado b).

- $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4$.
- 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 $[SO_4^{2-}][Ba^{2+}] > K_s$; $1,50 \times 10^{-2} \times 1,00 \times 10^{-3} = 1,50 \times 10^{-5} > 1,1 \times 10^{-10}$; 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).

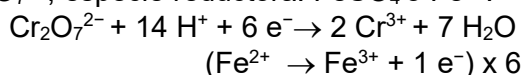
- El átomo central N, presenta hibridación sp^3 . Cuatro orbitales híbridos. Dos electrones en cada orbital híbrido.
- La molécula (NF_3) es polar, ya que los momentos dipolares de enlace no se anulan por geometría.
- Propan-2-ol es soluble en agua debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre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

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



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

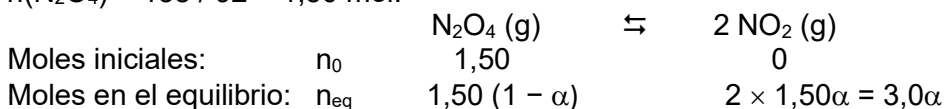
- b) Reacción molecular: $K_2Cr_2O_7 + 6 FeSO_4 + 7 H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7 H_2O$.

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

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

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

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



- b) $p(N_2O_4) = n(N_2O_4)RT / V = 1,50 (1 - \alpha) \times 0,082 \times 303 / 50,0 = 0,74 (1 - \alpha) \text{ atm}$; $p(NO_2) = n(NO_2) \cdot R \cdot T / V = 3,0\alpha \times 0,082 \times 303 / 50,0 = 1,49\alpha \text{ atm}$; $K_p = p(NO_2)^2 / p(N_2O_4)$; $0,21 = (1,49\alpha)^2 / (0,74 (1 - \alpha))$; $\alpha = 0,23 (23\%)$.

- c) 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 gaseosas, 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).

- a) $CH_3-CHOH-C\equiv C-CH_3$ (pent-3-in-2-ol); 1,3-pentanodiamina: $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-NH_2$; ácido propanodioico: $COOH-CH_2-COOH$.

- b) CH_3-CH_2-CHO (propanal) + oxidante $\rightarrow CH_3-CH_2-COOH$ (ácido propanoico). Oxidación.

- c) $CH_3-CH_2-CH_2OH$ (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).