

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) Dados los elementos A ($Z=17$), B ($Z=35$), C ($Z=19$) y D ($Z=11$):

- Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.
- Justifique cuáles se encuentran en el mismo periodo.
- Razone si el elemento D ($Z=11$) presenta mayor afinidad electrónica que el A ($Z=17$).

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

A.2 (2 puntos) Conteste razonadamente las siguientes preguntas para los ácidos: HNO_2 , HF y HCN.

- Suponiendo disoluciones acuosas de igual concentración de cada uno de ellos, explique cuál presenta menor pH.
- Justifique y ordene de mayor a menor basicidad las bases conjugadas.
- Obtenga el pH de una disolución acuosa 0,2 M de HCN.

Datos. $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \times 10^{-4}$; $K_a(\text{HF}) = 7,1 \times 10^{-4}$; $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \times 10^{-10}$.

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

A.3 (2 puntos) Se mezclan 0,200 L de disolución de nitrato de bario 0,100 M con 0,100 L de disolución de fluoruro de potasio 0,400 M. Considere los volúmenes aditivos.

- Escriba el equilibrio de solubilidad que tiene lugar, detallando el estado de todas las especies.
- Justifique numéricamente la precipitación del fluoruro de bario.
- Explique si aumenta, disminuye o no varía la solubilidad del fluoruro de bario cuando se le añade una disolución de ácido fluorhídrico.

Dato. $K_s(\text{fluoruro de bario}) = 1,0 \times 10^{-6}$.

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

A.4 (2 puntos) Se construye una pila formada por un electrodo de zinc, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y conectado por un puente salino con un electrodo de cobre, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

- Ajuste las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica global.
- Escriba la notación de la pila y detalle para qué sirve el puente salino.
- Indique en qué sentido circula la corriente en el conductor eléctrico.
- Indique en qué electrodo se deposita cobre.

Datos. $E^0(\text{V})$: $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

A.5 (2 puntos) Conteste las siguientes cuestiones:

- Nombre los siguientes compuestos: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;
 $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-OH}$.
- Formule la reacción, indique de qué tipo es, y nombre los compuestos orgánicos implicados:
 $\text{propan-2-ol} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{calor} \rightarrow$
- Formule la reacción, indique de qué tipo es, y nombre los compuestos orgánicos implicados:
 $\text{pent-2-eno} + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow$
- Formule la reacción, indique de qué tipo es, y nombre los compuestos orgánicos implicados:
 $3\text{-metilpentan-1-ol} + \text{HBr} \rightarrow$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

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

- Justifique si la molécula NH_3 es polar utilizando la teoría de hibridación y su geometría.
- Explique si los siguientes compuestos presentan enlace de hidrógeno: H_2O , CH_4 y HCl .
- Justifique por qué el bromuro de sodio tiene un punto de fusión menor que el cloruro de sodio.

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

B.2 (2 puntos) La ecuación de velocidad de la reacción $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ es $v = k [\text{NO}_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición de ambos reactivos es la misma.
- Las unidades de la constante de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.
- La velocidad de la reacción aumenta al duplicar la concentración inicial de $\text{CO}(\text{g})$.
- En esta reacción en particular, la constante de velocidad no depende de la temperatura, porque la reacción se produce en fase gaseosa.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

B.3 (2 puntos) Se puede obtener cloro gaseoso en la oxidación del ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose también dióxido de nitrógeno y agua.

- Indique cuál es la especie oxidante y cuál la reductora. Ajuste la reacción iónica global y la reacción molecular por el método del ion-electrón.
- Sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 82%, calcule el volumen de cloro que se obtiene a 25°C y 1,0 atm, cuando reaccionan 600 mL de una disolución 2,00 M de HCl con ácido nítrico en exceso.

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

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

B.4 (2 puntos) En un reactor de 25,00 L a 440°C , se introducen 5,00 mol de hidrógeno y 2,00 mol de nitrógeno, obteniendo 50,0 g de NH_3 (g) cuando se alcanza el equilibrio $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

- Expresar el número de moles en equilibrio de los reactivos y del producto, en función de x (cambio de concentración en mol), y calcule sus valores.
- Obtenga K_c y K_p .
- Razone cómo se modifica el equilibrio si la reacción transcurre a la misma temperatura, pero aumenta la presión total.

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

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

B.5 (2 puntos) La fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, ¿a qué sustancia o sustancias de las propuestas a continuación corresponde? Justifique la respuesta escribiendo en cada caso su fórmula semidesarrollada y molecular.

- Ácido butanoico.
- Butanodial.
- Propanoato de metilo.
- Ácido metilpropanoico.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

Si se han contestado más de cinco preguntas, únicamente deberán corregirse las cinco preguntas resueltas en primer lugar.

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 para este ejercicio

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

Distribución de puntuaciones máximas por apartado:

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

QUÍMICA SOLUCIONES

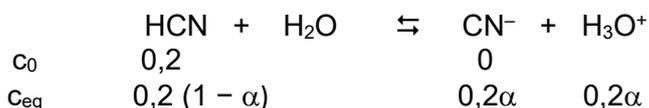
(Documento de trabajo orientativo)

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

- a) A (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. B (Z=35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. C (Z=19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. D (Z=11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.
- b) A (Z=17) y D (Z=11) están en el tercer periodo, ya que su último nivel en la configuración electrónica es $n=3$. B (Z=35) y C (Z=19) están en el cuarto periodo, porque $n=4$ es su último nivel.
- c) D (Z=11) tiene menor afinidad electrónica que A (Z=17), porque tiene menos tendencia a aceptar un electrón. Al desplazarnos hacia la derecha a lo largo del periodo aumenta la carga nuclear efectiva, disminuye el radio y hay mayor tendencia a captar un electrón.

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

- a) La disolución de menor pH corresponde a la de mayor concentración de iones H_3O^+ en disolución, que pertenece al ácido con mayor K_a . Así, el pH (HF) es el menor.
- b) Tiene mayor basicidad la disolución de mayor K_b , y como $K_b = K_w / K_a$, al ácido más fuerte, con mayor valor de K_a , le corresponde la base más débil. El orden de basicidad decreciente es: $CN^- > NO_2^- > F^-$.
- c)



$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}; 4,9 \times 10^{-10} = \frac{(0,2\alpha)^2}{0,2(1-\alpha)} = 0,2\alpha^2 / (1-\alpha) \approx 0,2\alpha^2; \alpha = 5 \times 10^{-5};$$
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,2 \times 5 \times 10^{-5}) = 5.$$

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

- a) $BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$
- b) Concentraciones iniciales: $[Ba(NO_3)_2] = [Ba^{2+}] = (0,200 \times 0,100) / 0,300 = 0,0667 M$;
 $[KF] = [F^-] = (0,100 \times 0,400) / 0,300 = 0,133 M$.
Precipita BaF_2 si $[F^-]^2 \cdot [Ba^{2+}] > K_s$; $0,133^2 \times 0,0667 = 1,18 \times 10^{-3} > 1,0 \times 10^{-6}$; luego sí precipita.
- c) La solubilidad de BaF_2 disminuye por efecto del ion común. La adición de F^- proveniente de la disolución del ácido fluorhídrico desplaza el equilibrio $BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$ hacia la formación de BaF_2 .

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

- a) Ánodo: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; Cátodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$; Reacción global: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$.
- b) $Zn(s) || Zn(NO_3)_2(ac, 1M) || Cu(NO_3)_2(ac, 1M) | Cu(s)$. (También es válido si lo ponen con los iones Zn^{2+} y Cu^{2+}). El puente salino sirve para cerrar el circuito eléctrico y unir las dos disoluciones (celdas) separadas químicamente, permitiendo así el tránsito de iones a su través.
- c) Por el conductor eléctrico los electrones viajan desde el ánodo al cátodo.
- d) El Cu se deposita en el cátodo.

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

- a) $CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ (2,3-dimetilhept-3-eno); $CH_3-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CH_2-OH$ (2-etilbutano-1,3-diol).
- b) $CH_3-CHOH-CH_3 + H_2SO_4/calor \rightarrow CH_3-CH=CH_2$ (propeno) + H_2O . Eliminación o deshidratación.
- c) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ (pent-2-eno) + $(H_2O/H^+) \rightarrow CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ (pentan-3-ol) + $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$ (pentan-2-ol). Adición.
- d) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH + HBr \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-Br$ (1-bromo-3-metilpentano) + H_2O . Sustitución.

(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).

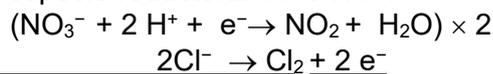
- NH₃ es una molécula polar. El átomo central N presenta hibridación sp³. La geometría es una pirámide trigonal. Los enlaces N-H son polares y sus momentos dipolares no se cancelan entre sí, ni con el momento dipolar debido a los dos electrones no enlazantes, por lo que su momento dipolar total no es nulo.
- Solo el H₂O, porque los H están unidos al O que es un átomo muy electronegativo y pequeño.
- NaBr y NaCl presentan enlace iónico y forman redes cristalinas. La energía reticular que hay que vencer para fundir el sólido (punto de fusión) es mayor en NaCl. Ambos aniones tienen la misma carga, pero el tamaño del átomo de Cl es menor que el del Br, y la energía reticular depende de la relación carga/radio que es mayor para el NaCl.

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

- Verdadera. Según la estequiometría de la reacción, $v = -d[\text{CO}] / dt = -d[\text{NO}_2] / dt$. Por cada mol que desaparece de uno de los reactivos, también desaparece un mol del otro.
- Falsa. $\{ \text{Unidades } k \} = \{ \text{unidades } v \} / \{ \text{unidades } c \}^2 = \{ \text{unidades } c \}^{-1} \{ \text{unidades } t \}^{-1}$. Por ejemplo, L·mol⁻¹·s⁻¹
- Falsa. No cambia, porque la velocidad no es función de [CO].
- Falsa. La constante de velocidad siempre depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

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

- Especie oxidante: HNO₃ o NO₃⁻; especie reductora: Cl⁻ o HCl .



Reacción iónica global: $2 \text{NO}_3^- + 2 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Reacción molecular global: $2 \text{HNO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

- $n(\text{HCl}) = 2,00 \times 0,600 = 1,20$ mol. Por estequiometría de la reacción: $n(\text{HCl}) = 2 \times n(\text{Cl}_2)$; $n(\text{Cl}_2) = 1,20 / 2 = 0,600$ mol si el rendimiento hubiera sido del 100%. Pero al ser del 82%, $n(\text{Cl}_2)_{\text{real}} = 0,600 \times 0,82 = 0,49$ mol. Así: $V(\text{Cl}_2) = nRT / p = 0,49 \times 0,082 \times (273+25) / 1,0 = 12$ L.

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

- | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|----------------------|---|--------------------|---|-----------------------|
| | | 3 H ₂ (g) | + | N ₂ (g) | ⇌ | 2 NH ₃ (g) |
| moles iniciales: | n ₀ | 5,00 | | 2,00 | | |
| moles en el equilibrio: | n | 5,00 - 3x | | 2,00 - x | | 2x |

$M(\text{NH}_3) = (14 + 3 \times 1) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n(\text{NH}_3) = 2x = 50,0 / 17 = 2,94$ mol; $x = 1,47$ mol
 $n(\text{H}_2) = 5,00 - 3x = 5,00 - (3 \times 1,47) = 0,59$ mol; $n(\text{N}_2) = 2,00 - x = 2,00 - 1,47 = 0,53$ mol

- $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 [\text{N}_2] = (2,94 / 25,00)^2 / (0,59 / 25,00)^3 \times (0,53 / 25,00) = 5,0 \times 10^4$

$$\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 4 = -2. K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{\text{gas}}} = 5,0 \times 10^4 \times (0,082 \times 713)^{-2} = 15.$$

- Según el Principio de Le Châtelier, al aumentar la presión el sistema se opondrá al cambio, desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia la derecha, productos.

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

- Ácido butanoico: CH₃-CH₂-CH₂-COOH (C₄H₈O₂). Si corresponde.
- Butanodial: CHO-CH₂-CH₂-CHO (C₄H₆O₂). No corresponde.
- Propanoato de metilo: CH₃-CH₂-COO-CH₃ (C₄H₈O₂). Si corresponde.
- Ácido metilpropanoico: CH₃-CH(CH₃)-COOH (C₄H₈O₂). Si corresponde.