

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 (un halógeno cuyo anión contiene $18 e^-$), B (un metal alcalinotérreo del tercer periodo) y C (un elemento del grupo 16 que contiene $16 e^-$).

- (1 punto) Identifique los elementos A, B y C con su nombre y símbolo, y escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos en su estado fundamental.
- (1 punto) Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 - El elemento C es el que presenta una mayor energía de ionización.
 - El elemento con mayor radio atómico es el B.

A.2 Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y responda a las cuestiones:

- (0,5 puntos) Los compuestos butanal y butanona son isómeros de función del but-3-en-1-ol. Escriba la fórmula semidesarrollada y nombre y señale el grupo funcional de cada uno de los tres compuestos.
- (0,5 puntos) En la reacción de adición del ácido bromhídrico al propeno se obtiene como producto mayoritario 1-bromopropano. Formule la reacción e indique la regla que sigue.
- (0,5 puntos) En la reacción de eliminación del pentan-2-ol con ácido sulfúrico y calor se obtiene como producto mayoritario pent-2-eno. Formule la reacción e indique la regla que sigue.
- (0,5 puntos) El policloruro de vinilo (PVC) se obtiene a partir de cloroeteno o cloruro de vinilo mediante una reacción de polimerización por condensación.

A.3 Para la reacción $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ el orden parcial de cada reactivo es uno.

- (0,5 puntos) Escriba una expresión para su ecuación de velocidad y calcule el orden total de la reacción.
- (0,75 puntos) Para un valor inicial de $[\text{NO}]$ y $[\text{H}_2]$ de $0,0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, la velocidad es $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Determine la constante de velocidad y sus unidades.
- (0,75 puntos) Razone cómo afectará la presencia de un catalizador a la velocidad de la reacción, la energía de activación, ΔH , ΔS y ΔG .

A.4 Una disolución acuosa de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) 0,100 M tiene un grado de disociación del 2,5%.

- (0,75 puntos) Determine la constante de disociación del ácido y la constante de basicidad de su base conjugada.
- (0,5 puntos) Calcule el pH de la disolución.
- (0,75 puntos) Determine el volumen de disolución de NaOH 0,0500 M que habría que añadir a 50,0 mL de la disolución del ácido para neutralizarlo completamente. Razone si el pH final será ácido, básico o neutro.


A.5 El permanganato de potasio reacciona con el ácido clorhídrico produciendo cloruro de potasio, cloruro de manganeso(II), agua y cloro molecular.

- (1 punto) Ajuste las reacciones iónica y molecular utilizando el método del ion-electrón. Indique las especies oxidante y reductora.
 - (1 punto) Determine el volumen de ácido clorhídrico comercial del 36% de riqueza en peso y densidad $1,18 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ que se necesitará para que reaccionen completamente 5,00 g de permanganato de potasio.
- Datos. Masas atómicas (u): H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5; K = 39,1; Mn = 55,0.

B.1 Considere las moléculas NaBr, NH₃, CH₄ y HCl.

- a) (1 punto) Justifique, mediante el tipo de enlace y las distintas fuerzas intermoleculares presentes, qué punto de ebullición corresponde a cada molécula: -33,3 °C, -85,1 °C, 1396 °C y -161,6 °C.
b) (1 punto) Indique la hibridación del átomo central y la geometría de las moléculas NH₃ y CH₄.

B.2 Escriba todos los productos de las siguientes reacciones orgánicas, indique el tipo de reacción y nombre los compuestos orgánicos implicados.

- a) (0,5 puntos) CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-Cl + NaOH →
b) (0,5 puntos) CH₃-CHO + H₂ →
c) (0,5 puntos) -COOH + CH₃-CH₂-OH →
d) (0,5 puntos) CH₃-C(OH)(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃ + H₂SO₄/calor →

B.3 En un reactor se introducen 0,46 mol de N₂ y 0,77 mol de H₂. Cuando se alcanza el equilibrio a 800 K: N₂ (g) + 3 H₂ (g) ⇌ 2 NH₃ (g) (ΔH = -107,2 kJ), se han formado 0,012 mol de amoníaco y la presión total del recipiente es 13,1 atm.

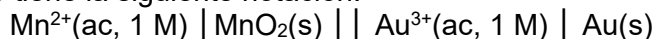
- a) (1 punto) Calcule el valor de K_c.
b) (0,5 puntos) Determine el valor de K_p.
c) (0,5 puntos) Razone cómo se modificará el rendimiento de la reacción si se realiza a 1200 K.

Dato. R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹.

B.4 Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) (1 punto) Tras la adición de hidróxido de sodio 0,20 M a 100 mL de ácido nítrico 0,050 M se obtiene una disolución de pH neutro. Escriba la reacción que tiene lugar y calcule el volumen que se añade de la base.
b) (1 punto) El ácido láctico (HA) es un compuesto orgánico con una constante de acidez de 1,38×10⁻⁴ y masa molecular 90,0 g·mol⁻¹. Se preparan 100 mL de una disolución de ácido láctico cuyo pH es el mismo que el de otra disolución de HCl 0,0200 M. Determine los gramos de ácido láctico necesarios para preparar la disolución.

B.5 Una pila en medio básico tiene la siguiente notación:



- a) (1 punto) Escriba ajustadas por el método ion-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando el ánodo, el cátodo y qué especies actúan como oxidante y reductora.
b) (1 punto) Determine el potencial de la pila y prediga la espontaneidad del proceso redox.

Datos. E⁰ (V): MnO₂/Mn²⁺ = 1,23; Au³⁺/Au = 1,50.

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

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

- a) A: Cloro, Cl, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; B: Magnesio, Mg, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; C: Azufre, S, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.
- b) b.1. Falsa. La energía de ionización es la energía que se necesita para arrancar un electrón a un átomo en estado gaseoso y nivel fundamental. En un periodo aumenta a medida que lo hace el número atómico, porque los electrones se colocan en el mismo nivel energético, pero la carga nuclear es cada vez mayor, por lo que es mayor la atracción del núcleo sobre los electrones. Como los tres elementos pertenecen al mismo periodo, el que tiene una mayor energía de ionización es el A.
- b.2. Verdadera. Los tres elementos pertenecen al mismo periodo y el radio atómico disminuye al aumentar la carga nuclear. Por lo tanto, el elemento con mayor radio es el B.

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

- a) Verdadera. Los compuestos butanal, butanona y but-3-en-1-ol tienen la misma fórmula molecular (C_4H_8O) y poseen grupos funcionales distintos. $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$: butanal, carbonilo (CO) o grupo aldehído (-CHO); $CH_3-CH_2-CO-CH_3$: butanona, carbonilo o grupo cetona (-CO-); $CH_2=CH-CH_2-CH_2OH$: but-3-en-1-ol, hidroxilo o grupo alcohol (-OH).
- b) Falsa. Según la regla de Markovnikov se obtiene como producto mayoritario el 2-bromopropano:
 $CH_2=CH-CH_2-CH_3 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_2-CH_3$
- c) Verdadera. Según la regla de Saytzev se obtiene como producto mayoritario el pent-2-eno.
 $CH_3-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3 + H_2SO_4 / calor \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$
- d) Falsa. El policloruro de vinilo se obtiene a partir de cloroetano o cloruro de vinilo pero por una polimerización por adición.
- (Nota: se admite que el alumno utilice la nomenclatura anterior a 1993)

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

- a) $v = k \cdot [NO]^\alpha \cdot [H_2]^\beta$; Órdenes parciales: $\alpha = 1$ y $\beta = 1$. Orden total: $1 + 1 = 2$. $v = k \cdot [NO] \cdot [H_2]$.
- b) $4,5 \times 10^{-4} = k \times 0,0025 \times 0,075$; $k = 2,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- c) El catalizador modifica el mecanismo de la reacción, disminuyendo la energía de activación y aumentando la velocidad de la reacción. No afecta al valor de las variables termodinámicas del proceso (ΔH , ΔS , o ΔG).

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

- a) $\alpha = 0,025$; $x = c_0 \times \alpha = 0,100 \times 0,025 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$
- | | | | | | |
|----------|--------------|----------|----------------------|---------------|------------|
| | C_6H_5COOH | $+ H_2O$ | \rightleftharpoons | $C_6H_5COO^-$ | $+ H_3O^+$ |
| c_0 | 0,100 | | | | |
| c_{eq} | $0,100 - x$ | | | x | x |
- $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{(2,5 \times 10^{-3})^2}{(0,100 - 2,5 \times 10^{-3})} = 6,4 \times 10^{-5}$
- $K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 6,4 \times 10^{-5} = 1,6 \times 10^{-10}$
- b) $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2,5 \times 10^{-3} = 2,6$
- c) $C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$, si se neutraliza completamente $n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$; $M_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = M_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$; $V_{\text{base}} = 0,100 \times 50,0 / 0,0500 = 100 \text{ mL}$ de NaOH. Después de la neutralización solo queda en disolución $C_6H_5COONa \rightarrow C_6H_5COO^- + Na^+$ que se hidroliza, de forma que el anión: $C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^-$; pH básico.

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



- a) $KMnO_4$ (MnO_4^-) especie oxidante y HCl (Cl^-) especie reductora.
- $$(2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-) \times 5$$
- $$\underline{(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O) \times 2}$$
- Reacción iónica: $10 Cl^- + 2 MnO_4^- + 16 H^+ \rightarrow 5 Cl_2 + 2 Mn^{2+} + 8 H_2O$
- Reacción molecular: $2 KMnO_4 + 16 HCl \rightarrow 2 KCl + 2 MnCl_2 + 8 H_2O + 5 Cl_2$
- b) $n_{KMnO_4} = 5,00 / 158,1 = 0,0316 \text{ mol}$. Por estequiometría: $n_{HCl} = 0,0316 \times 16 / 2 = 0,253 \text{ mol HCl puro}$.
- $m_{HCl} = 0,253 \times 36,5 = 9,23 \text{ g HCl puro}$; $m_{HCl, \text{comercial}} = 9,23 \times 100 / 36 = 25,6 \text{ g HCl comercial}$.
- $V_{HCl} = 25,6 / 1,18 = 21,7 \text{ mL de HCl comercial}$.

QUÍMICA SOLUCIONES

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

- a) NaBr: 1396 °C. Sólido con enlace iónico, formando una red tridimensional cristalina con intensas fuerzas electrostáticas entre sus iones, por lo que presenta alta temperatura de ebullición. NH₃: -33,3 °C. Sustancia molecular con enlace covalente entre sus átomos y tiene fuerzas intermoleculares de enlaces de hidrógeno, de dipolo-dipolo (por ser polar) y de dispersión (o de London). HCl: -85,1 °C. Sustancia molecular con enlace covalente y fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo (por ser polar) y de dispersión. CH₄: -161,6 °C. Sustancia molecular con enlace covalente y sólo fuerzas intermoleculares de dispersión (por ser apolar).
- b) NH₃: N hibridación sp³, geometría pirámide trigonal; CH₄: C hibridación sp³, geometría tetraédrica.

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

- a) CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-Cl (1-clorobutano) + NaOH → CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH (butan-1-ol) + NaCl.
Sustitución.
- b) CH₃-CHO (etanal) + H₂ → CH₃-CH₂-OH (etanol). Reducción.
- c) -COOH (ácido benzoico) + CH₃-CH₂-OH (etanol) → -COO-CH₂-CH₃ (benzoato de etilo) + H₂O. Condensación o esterificación.
- d) CH₃-C(OH)(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃ (2-metil-pentan-2-ol) + H₂SO₄/calor → CH₃-C(CH₃)=CH-CH₂-CH₃ (2-metilpent-2-eno) + CH₂=C(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃ (2-metilpent-1-eno). Eliminación o deshidratación.
(Nota: se admite que el alumno utilice la nomenclatura anterior a 1993)

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

- a)
- $$\begin{array}{ccccccc} \text{N}_2(\text{g}) & + & 3 \text{H}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2 \text{NH}_3(\text{g}) & & \\ n_0 & 0,46 & 0,77 & & 0 & & \\ n_{\text{eq}} & (0,46 - x) & (0,77 - 3x) & & 2x = 0,012 & & \end{array}$$
- $2x = 0,012$; $x = 6,0 \times 10^{-3}$; $n_T = (0,46 - 6,0 \times 10^{-3}) + [0,77 - (3 \times 6,0 \times 10^{-3})] + 0,012 = 1,2 \text{ mol}$
 $V = (1,2 \times 0,082 \times 800) / 13,1 = 6,0 \text{ L}$; $[\text{N}_2] = (0,46 - 6,0 \times 10^{-3}) / 6,0 = 0,076$; $[\text{H}_2] = [0,77 - (3 \times 6,0 \times 10^{-3})] / 6,0 = 0,13 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0,012 / 6,0 = 0,002 \text{ M}$
 $K_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3)$; $K_c = (2,0 \times 10^{-3})^2 / [0,076 \times (0,13)^3] = 0,024$.
- b) $K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = -2$, $K_p = 0,0269 / (0,0821 \times 800)^2 = 6,24 \times 10^{-6}$.
- c) Si aumenta la temperatura, según el Principio de Le Châtelier, el sistema se opone a ese aumento y el equilibrio se desplazará en el sentido que absorba calor. Este sistema es exotérmico, por lo que el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, disminuyendo el rendimiento de la reacción.

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

- a) HNO₃ + NaOH → NaNO₃ + H₂O, reaccionan un ácido y una base fuerte. Si el pH es neutro, se realiza una neutralización completa. Entonces, $n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$; $M_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} = M_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$; $V_{\text{base}} = 0,050 \times 100 / 0,20 = 25 \text{ mL}$.
- b) Si ambas disoluciones tienen el mismo pH la concentración de H₃O⁺ es la misma:
HCl + H₂O → Cl⁻ + H₃O⁺, [H₃O⁺] = 0,0200 M
HA + H₂O ⇌ A⁻ + H₃O⁺
- | | | | |
|------------|----------------|--------|--------|
| Inicial | c_0 | | |
| Equilibrio | $c_0 - 0,0200$ | 0,0200 | 0,0200 |
- $K_a = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}] = (0,0200)^2 / (c_0 - 0,0200) = 1,38 \times 10^{-4}$; $c_0 = 2,92 \text{ M}$; $m(\text{HA}) = 2,92 \times 0,100 \times 90,0 = 26,3 \text{ g}$.

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

- a) Ánodo (oxidación): $\text{Mn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
Cátodo (reducción): $\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$
Au³⁺ especie oxidante y Mn²⁺ especie reductora.
- b) $E^0_{\text{reacción}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 1,50 - 1,23 = 0,27 \text{ V}$.
El potencial de la reacción es positivo, por tanto la variación de la energía de Gibbs es negativa y la reacción es espontánea.