

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos partes. En la **primera parte** se propone un conjunto de cinco cuestiones de las que el alumno resolverá únicamente tres. La **segunda parte** consiste en dos opciones de problemas, A y B. Cada una de ellas consta de dos problemas; el alumno podrá optar por una de las opciones y resolver los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir un problema de cada opción. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

PRIMERA PARTE

Cuestión 1.- Considere las moléculas: OF_2 , BI_3 , CCl_4 , C_2H_2

- Escriba sus representaciones de Lewis.
- Indique razonadamente sus geometrías moleculares utilizando la teoría de hibridación de orbitales o bien la teoría de la repulsión de pares electrónicos.
- Justifique cuáles son moléculas polares.
- ¿Qué moléculas presentan enlaces múltiples?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 2.- La ecuación de velocidad para el proceso de reducción de HCrO_4^- con HSO_3^- en medio ácido es:

$$v = k[\text{HCrO}_4^-] [\text{HSO}_3^-]^2 [\text{H}^+]$$

- Indique las unidades de la constante de velocidad (k).
- Indique el orden total de la reacción y los órdenes parciales correspondientes a las tres especies.
- Explique los factores que influyen en la constante de velocidad de la reacción.
- Indique de qué forma se puede aumentar la velocidad de reacción, sin variar la temperatura y la composición.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 3.- Justifique con cuál de las dos especies químicas de cada apartado, reaccionará el $\text{HF}_{(\text{acuoso})}$ en mayor medida. Escriba las reacciones correspondientes:

- NO_3^- o NH_3
- Cl^- o NaOH
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o H_2O
- $\text{CH}_3\text{-COOH}$ o $\text{CH}_3\text{-COO}^-$

Datos.- $K_{a(\text{HF})} = 6 \cdot 10^{-4}$, $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{a(\text{HAc})} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 4.- Conociendo los potenciales normales de reducción de los halógenos:

- a) Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas:
 - i. Oxidación del ión bromuro por yodo
 - ii. Reducción de cloro por ión bromuro
 - iii. Oxidación de ioduro con cloro.
- b) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es más reductora.

Datos: $E^{\circ}F_2/F^- = 2,85 \text{ V}$, $E^{\circ}Cl_2/Cl^- = 1,36 \text{ V}$, $E^{\circ}Br_2/Br^- = 1,07 \text{ V}$, $E^{\circ}I_2/I^- = 0,54 \text{ V}$

Puntuación máxima por apartado: a) 1,5 puntos y b) 0,5 puntos.

Cuestión 5.- El etanoato de etilo (acetato de etilo) se produce industrialmente para su utilización como disolvente.

- a) Escriba la reacción de esterificación para obtener etanoato de etilo.
- b) Sabiendo que se trata de un equilibrio químico, indicar cómo se podría aumentar el rendimiento de la producción de dicho ester.
- c) ¿Pueden obtenerse polímeros o macromoléculas con reacciones de esterificación? Mencione algún ejemplo de aplicación industrial.
- d) Explique si existe efecto mesómero en el grupo funcional del etanoato de etilo.

Puntuación máxima por apartado : 0,5 puntos.

SEGUNDA PARTE

OPCIÓN A

Problema 1 .- El amoniaco acuoso de concentración 0,20 M tiene un valor de $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

- Calcular la concentración de iones hidroxilo de la disolución.
- Calcular el pH de la disolución.
- Calcular el grado de ionización para el amoniaco acuoso.
- Compare la basicidad del amoniaco con la de las bases que se indican, formulando y ordenando los compuestos en sentido creciente de basicidad: metilamina ($pK_b = 3,30$); dimetilamina ($pK_b = 3,13$).

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Problema 2.- Dos celdas electrolíticas que contienen nitrato de plata (I) y sulfato de cobre (II), respectivamente, están montadas en serie. Si en la primera se depositan 3 gramos de plata.

- Calcule los gramos de cobre que se depositarán en la segunda celda.
- Calcule el tiempo que tardarán en depositarse si la intensidad de la corriente es de 2 Amperios.

Datos: Masas atómicas : Ag= 107,9; Cu= 63,5 ; Faraday: 96500 C

Puntuación máxima por apartado : 1,0 punto.

OPCIÓN B

Problema 1.- Un electrón de un átomo de hidrógeno salta desde el estado excitado de un nivel de energía de número cuantico principal $n=3$ a otro de $n=1$. Calcule:

- La energía y la frecuencia de la radiación emitida, expresadas en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y en Hz respectivamente.
- Si la energía de la transición indicada incide sobre un átomo de rubidio y se arranca un electrón que sale con una velocidad de $1670 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ¿Cuál será la energía de ionización del rubidio?

Datos: $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atoms} \cdot \text{mol}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $m_{\text{electrón}} = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Puntuación máxima por apartado : 1,0 punto.

Problema 2.- Si se dispone de naftaleno (C_{10}H_8) como combustible:

- Calcule su entalpía molar estándar de combustión.
- Calcule la energía que se desprenderá al quemar 100 g de naftaleno.
- Calcule el volumen que ocupará el CO_2 desprendido en la combustión de los 100 g de naftaleno si se recoge a temperatura de 25°C y presión 1,20 atm.

Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_{10}\text{H}_8) = -58,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -284,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Masas Atómicas: H= 1; C=12; O= 16

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

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

Cada cuestión se podrá calificar con un máximo de 2 puntos; por ello, la máxima puntuación que se podrá alcanzar en la PRIMERA PARTE será de 6 puntos. Cada problema se podrá calificar igualmente con un máximo de dos puntos, por lo que la SEGUNDA PARTE podrá tener una puntuación máxima de 4 puntos.

Si se han contestado más de tres cuestiones, únicamente deberán corregirse las tres que se encuentren en primer lugar.

Si se resuelven problemas de más de una opción, únicamente se corregirán los de la opción a la que corresponda el problema resuelto 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 los problemas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio

CUESTIONES

- Cuestión 1.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 2.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 3.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 4.- 1,5 puntos el apartado a) y 0,5 puntos el apartado b).
Cuestión 5.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

PROBLEMAS

Opción A

- Problema 1.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Problema 2.- 1,0 puntos cada uno de los apartados.

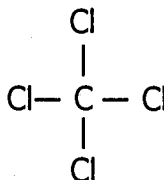
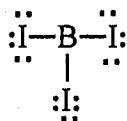
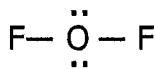
Opción B

- Problema 1.- 1,0 puntos por apartado.
Problema 2.- 1,0 puntos el apartado a); 0,5 puntos cada uno de los apartados b) y c).

SOLUCIONES (ORIENTACIONES PARA EL CORRECTOR)

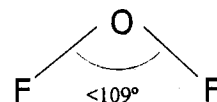
Cuestión 1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a)



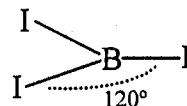
b) **OF₂**: Geometría angular. Puede explicarse por la hibridación sp^3 del oxígeno. Intervienen en el enlace los híbridos sp^3 semioocupados que sufren menor repulsión que los híbridos llenos por lo que el ángulo de enlace es inferior al tetraédrico.

También puede explicarse por la mayor repulsión de los pares solitarios que fuerza a los pares enlazantes a acercarse reduciéndose el ángulo de enlace.



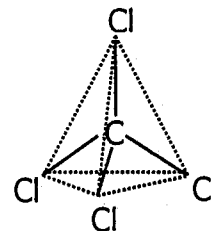
BI₃ : Geometría plana triangular. Molécula simétrica con ángulos de enlace de 120° . Hibridación sp^2 .

Los pares enlazantes se repelen por igual.



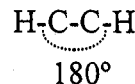
CCl₄: Geometría tetraédrica. Hibridación sp^3 . Molécula simétrica.

Las repulsiones entre los cuatro grupos de electrones harán que éstos se alejen entre sí lo más posible, hacia los vértices de un tetraedro que tenga el átomo de C en el centro.

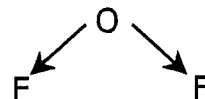


C₂H₂ : Geometría lineal. Hibridación sp .

La repulsión de los pares enlazantes explica el ángulo de enlace de 180° y la simetría de la molécula.



c) La única molécula polar es OF₂. Por su geometría tiene un momento dipolar distinto de cero



d) La única molécula con enlaces múltiples es C₂H₂ que presenta un triple enlace.

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

a) Las unidades de la constante de velocidad son $(\text{L/mol})^3 \cdot \text{s}^{-1}$

b) El orden total de la reacción es 4 (suma de los exponentes de la ecuación de velocidad)

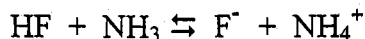
El orden con respecto al reactivo HCrO_4^- es 1, con respecto a HSO_3^- es 2 y con respecto al H^+ es 1 (exponentes en la ecuación de velocidad).

c) La constante de velocidad k depende de la energía de activación y de la temperatura (Ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$)

d) Se podría añadir un catalizador y disminuir la energía de activación, produciéndose un camino alternativo y un aumento de la k .

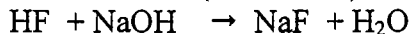
Cuestión 3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Como el HF es un ácido débil ($K_a=6 \cdot 10^{-4}$) reaccionará con NH_3 que es una base débil ($K_b=1,8 \cdot 10^{-5}$):



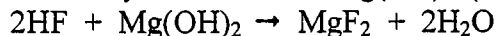
Con el NO_3^- no reacciona al proceder de un ácido fuerte.

b) Reacciona con NaOH (base fuerte):

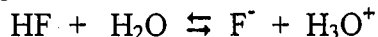


Con el Cl^- no reacciona prácticamente al proceder de un ácido fuerte.

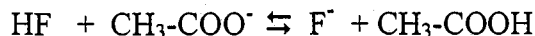
c) Reacciona en mayor medida con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (base fuerte):



Con el agua también reacciona:



d) Reacciona con el ion CH_3COO^- (acetato) que es una base débil en lugar del CH_3COOH que es un ácido débil



Cuestión 4.- Puntuación máxima por apartado: a) 1,5 puntos y b) 0,5 puntos.

a)

i. Reacción no espontánea. El potencial de reducción del yodo es menor que el del bromo.

ii. Reacción espontánea. El potencial de reducción del cloro es superior al del bromo.



iii. Reacción espontánea. El potencial de reducción del cloro es superior al del yodo.



b) De las especies dadas, la más oxidante es el F_2 ya que posee el mayor potencial de reducción, mientras que la más reductora es I_2 ya que posee el potencial de reducción más pequeño.

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

a) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH-CH}_2\text{-CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$

b) La reacción se desplazaría hacia la derecha si se aumentan las concentraciones de alguno de los reactivos y/o se eliminan agua y/o acetato de etilo.

c) Se pueden obtener poliésteres por reacción entre ácidos dicarboxílicos y dioles.

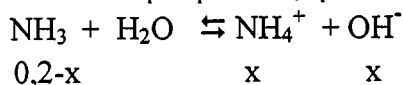
Uno de los más conocidos es el PET (polietilentereftalato) empleado fundamentalmente para envases de bebidas carbónicas y soportes de cintas de imagen y sonido. También podrían contestar PC (policarbonatos) empleados para pantallas, faros, etc, o incluso algunas marcas de fibras como Dacrón.

d) El grupo ester (-COO-) presenta efecto mesómero porque un oxígeno está unido al carbono con un doble enlace (uno sigma y otro pi) y el oxígeno es más electronegativo que el carbono, desplazando los electrones pi hacia el oxígeno, lo que permite la formulación de estructuras de resonancia.

Soluciones a los problemas:

OPCIÓN A

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



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,2-x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$
$$x = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

a) $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-3}$

b) $\text{pOH} = 2,72$ $\text{pH} = 11,28$

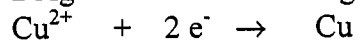
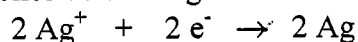
c) $\alpha = x/C_0$ $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-3} / 0,20 = 0,0095 = 9,5 \cdot 10^{-3}$

d) Las bases fuertes tienen bajos valores de pK_B , por lo tanto el orden creciente de basicidad será:



Problema 2.- Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

a) Las reacciones de descarga en cada celda electrolítica son:



$$2 n_{\text{Cu}} = n_{\text{Ag}} \quad n_{\text{Cu}} = 3 \text{g}(\text{Ag}) / 2 \cdot 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ag}) = 0,0139 \text{ moles}$$
$$m_{\text{Cu}} = 0,0139 \text{ mol} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 0,883 \text{ g de Cu}$$

b) $96500 \text{ C} / 107,9 \text{ g}(\text{Ag}) = 2 (\text{A}) \cdot t (\text{s}) / 3 \text{g}(\text{Ag})$ $t = 1341 \text{ s}$

OPCIÓN B

Problema 1.- Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

a) $E = h\nu = R_H (1/n_i^2 - 1/n_f^2) = 2,18 \cdot 10^{-18} (1/9 - 1) = -1,93 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{átomo}^{-1}$ (el signo menos es debido a que es una energía de emisión, para los calculos siguientes no se tendrá en cuenta)

$$E = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,93 \cdot 10^{-18} = 11,67 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

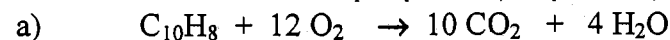
$$E = h\nu = 1,93 \cdot 10^{-18}; \nu = 1,93 \cdot 10^{-18} / 6,63 \cdot 10^{-34} = 2,97 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

b) $E = E_{\text{cinética}} + I$

$$E_{\text{cinética}} = \frac{1}{2} \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (1,67 \cdot 10^6)^2 = 12,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$I = E - E_{\text{cinética}} = 1,93 \cdot 10^{-18} - 1,27 \cdot 10^{-18} = 6,6 \cdot 10^{-19} = 6,6 \cdot 10^{-22} \text{ kJ} \cdot \text{átomo}^{-1} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} \cdot \text{mol}^{-1} = 397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Problema 2.- Puntuación máxima por apartado: a) 1,0 punto ; b) y c) 0,5 puntos.



$$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = 10 (-393,6) + 4 (-284,7) + 58,6 = -5016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) $M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $100 \text{ g} / 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,781 \text{ mol}$

$$5016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,781 \text{ mol} = 3919 \text{ kJ}$$

c) $0,781 \text{ mol C}_{10}\text{H}_8 \cdot 10 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_{10}\text{H}_8 = 7,81 \text{ mol de CO}_2$

$$V = nRT/P = 0,082 \cdot 7,81 \cdot 298 / 1,2 = 159 \text{ Litros.}$$