

INSTRUCCIONES GENERALES Y CALIFICACIÓN

Después de leer atentamente el examen, responda **4 preguntas** de la siguiente forma:

- Responda a la pregunta 1 (sin optatividad).
- Responda a una pregunta a elegir entre las preguntas: 2A y 2B.
- Responda a una pregunta a elegir entre las preguntas: 3A y 3B.
- Responda a una pregunta a elegir entre las preguntas: 4A y 4B.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos. Cada pregunta tiene una calificación máxima de 2,5 puntos.

1) El cromo es uno de los metales tóxicos más comunes en la Tierra, responsable de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas debido a su uso intensivo en diversas industrias. Entre sus aplicaciones destaca la utilización del dicromato de potasio en la producción de productos pirotécnicos, productos para impresión, en baterías eléctricas, como inhibidor de corrosión, en la industria cerámica o en la obtención de pigmentos.

Una planta industrial que utiliza mineral cromita para la obtención del dicromato descarga aguas residuales que podrían generar contaminación por Cr^{6+} en un río cercano. El Cr^{6+} es un contaminante peligroso, ya que es mutagénico, carcinogénico y tóxico, y se propaga fácilmente a través de los sistemas acuáticos superficiales y las aguas subterráneas, debido a su alta solubilidad en agua. Para mitigar el daño ambiental, se propone hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido etanodioico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) dando lugar a Cr^{3+} y dióxido de carbono.

Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) (1 punto) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción iónica que tienen lugar. Indique las especies oxidante y reductora.
- b) (0,75 puntos) Justifique qué par o pares redox de la Tabla pueden producir también la eliminación de Cr^{6+} en medio ácido de manera espontánea. Calcule el potencial del/los sistema/s redox que proponga.
- c) (0,75 puntos) El Cr^{3+} y otros cationes metálicos se pueden recuperar de los vertidos del proceso industrial mediante precipitación y decantación en medio básico, por ejemplo, como hidróxido de cromo(III). Sabiendo que a 25 °C la solubilidad de dicho hidróxido es $0,0013 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$:
 - i) Formule el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cromo(III) en agua, indicando el estado de agregación de cada especie.
 - ii) Determine su producto de solubilidad.

Tabla. Potenciales de reducción a 25 °C.

Par redox	$E^\circ(\text{V})$
F_2/F^-	2,87
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,46
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77

Datos. Masas atómicas (u): H = 1; O = 16; Cr = 52.

2A) Considere los elementos X (el metal alcalino cuyo monocatión contiene 10 e^-), Y (el elemento del grupo 14 del segundo periodo) y Z (el halógeno del tercer periodo). Responda a las siguientes cuestiones:

- a) (0,75 puntos) Identifique los elementos X, Y y Z con nombre y símbolo, y escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos en su estado fundamental.
- b) (0,75 puntos) Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 - i) El elemento Z es el que presenta el mayor radio atómico.
 - ii) El elemento X es el que posee una menor afinidad electrónica.
 - iii) El elemento Y es capaz de formar únicamente orbitales híbridos sp^3 y sp^2 .
- c) (1 punto) Indique el tipo de enlace y justifique las fuerzas intermoleculares que se establecen cuando se forman los compuestos XZ e YZ_4 .

2B) Responda a las siguientes cuestiones relacionadas con las moléculas tricloruro de boro, ácido etanoico y clorometano.

- a) (0,5 puntos) Dibuje la estructura de Lewis de cada molécula.
- b) (1 punto) Determine la geometría molecular a partir de la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV) del tricloruro de boro y el clorometano. Indique la polaridad de esas moléculas y las fuerzas intermoleculares que se establecen.
- c) (0,5 puntos) Justifique cuál de las tres moléculas presenta mayor temperatura de ebullición.
- d) (0,5 puntos) Indique la hibridación de cada uno de los átomos de carbono de las moléculas dadas.

3A) Complete las siguientes reacciones. Formule y nombre todos los compuestos orgánicos. Indique el tipo de reacción y, si procede, el producto mayoritario y la regla que sigue. Dibuje los posibles isómeros geométricos que se formen.

- a) (0,5 puntos) Metilbutano + $O_2 \rightarrow$
- b) (0,5 puntos) Ácido propanoico + NaOH (ac) $\rightarrow$
- c) (0,75 puntos) Metilpropeno + HBr $\rightarrow$
- d) (0,75 puntos) Pentan-2-ol + H_2SO_4 /calor $\rightarrow$

3B) Responda a las siguientes cuestiones:

- a) (0,5 puntos) Formule y nombre un isómero de función del ácido etanoico.
- b) (0,75 puntos) Escriba la reacción entre ácido benzoico y etanol. Formule y nombre los compuestos orgánicos implicados. Indique el tipo de reacción.
- c) (0,5 puntos) Escriba la reacción de polimerización del etenilbenceno e indique el nombre común del polímero que se obtiene.
- d) (0,75 puntos) Las temperaturas de ebullición del etano, cloroetano y etanol son $-88,6$, $12,3$ y $78,5$ °C, respectivamente. Justifique la diferencia entre estos valores.

4A) En el proceso de la fotosíntesis, el dióxido de carbono y el agua, en presencia de clorofila y luz solar, se convierten en carbohidratos, como la glucosa, y se libera oxígeno molecular. Responda a las siguientes preguntas:

- a) (0,5 puntos) Escriba y ajuste la reacción de formación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a través del proceso de fotosíntesis a 25 °C. Indique el estado de los compuestos.
- b) (0,75 puntos) Calcule la entalpía y la entropía de la reacción.
- c) (0,5 puntos) Razone si la reacción es espontánea a 25 °C.
- d) (0,75 puntos) ¿Qué volumen de dióxido de carbono se necesitará para llevar a cabo la síntesis de $1,00$ kg de glucosa a 25 °C y $1,00$ atm de presión?

Datos. A 298 K, ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): $C_6H_{12}O_6$ (s) = $-1268,0$; CO_2 (g) = $-393,5$; H_2O (l) = $-285,8$ kJ·mol⁻¹.

A 298 K, S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): $C_6H_{12}O_6$ (s) = $213,7$; CO_2 (g) = $213,6$; H_2O (l) = $69,9$; O_2 (g) = $205,0$.

Masas atómicas (u): H = 1; C = 12; O = 16. R = $0,0820$ atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

4B) Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Escriba las reacciones que tienen lugar para justificar su respuesta y realice, en su caso, los cálculos necesarios.

- a) (1,25 puntos) "El pH a 25 °C de la disolución resultante de mezclar 50 mL de una disolución $0,5$ M de ácido nitroso con 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio de igual concentración es neutro".
- b) (1,25 puntos) "La cantidad de fenilamina ($C_6H_5-NH_2$) necesaria para preparar una disolución de 100 mL de pH = 9, es mayor de 1 g".

Datos. pKa (ácido nitroso) = $3,3$; pKb (fenilamina) = $9,13$; Masas atómicas (u): H = 1; C = 12; N = 14.

QUÍMICA
CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN Y CALIFICACIÓN

Se tendrá en cuenta en la calificación de la prueba:

- Claridad de comprensión y exposición de conceptos.
- Uso correcto de formulación, nomenclatura y lenguaje químico.
- Capacidad de análisis y relación.
- Desarrollo de la resolución de forma coherente y uso correcto de unidades.
- Aplicación y exposición correcta de conceptos en el planteamiento de las preguntas.

Distribución de puntuaciones máximas:

El alumno deberá responder 4 preguntas de la siguiente forma:

- Pregunta 1 (sin optatividad).
- Una pregunta a elegir entre las preguntas 2A y 2B.
- Una pregunta a elegir entre las preguntas 3A y 3B.
- Una pregunta a elegir entre las preguntas 4A y 4B.

La puntuación máxima de cada pregunta es de 2,5 puntos, distribuidos en los correspondientes apartados de la siguiente forma:

PREGUNTA	PUNTUACIÓN MÁXIMA
1	a) 1 punto; b) 0,75 puntos; c) 0,75 puntos
2A	a) 0,75 puntos; b) 0,75 puntos; c) 1 punto
2B	a) 0,5 puntos; b) 1 punto; c) 0,5 puntos; d) 0,5 puntos
3A	a) 0,5 puntos; b) 0,5 puntos; c) 0,75 puntos; d) 0,75 puntos
3B	a) 0,5 puntos; b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos; d) 0,75 puntos
4A	a) 0,5 puntos; b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos; d) 0,75 puntos
4B	a) 1,25 puntos; b) 1,25 puntos

QUÍMICA SOLUCIONES

(Documento de trabajo orientativo)

1) Puntuación máxima: a) 1 punto; b) 0,75 puntos; c) 0,75 puntos.

a) Especie oxidante: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Especie reductora: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Oxidación: $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-) \times 3$

Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Reacción iónica: $3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

b) El par redox debe tener un potencial de reducción menor que el de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ para que el potencial del sistema sea positivo y, por lo tanto, el proceso sea espontáneo. Esto solo lo cumple el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, con $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

$E^\circ = E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1,33 - 0,77 = 0,56 \text{ V}$.

c) i) $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \underset{\text{s}}{\text{Cr}^{3+}} (\text{ac}) + 3 \underset{3\text{s}}{\text{OH}^-} (\text{ac})$

ii) $s = 0,0013 \times 10^{-3} / 103 = 1,3 \times 10^{-8} \text{ M}$; $K_s = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 = 27 \times (1,26 \times 10^{-8})^4 = 7,7 \times 10^{-31}$.

2A) Puntuación máxima: a) 0,75 puntos; b) 0,75 puntos; c) 1 punto.

a) X: sodio, Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Y: carbono, C: $1s^2 2s^2 2p^2$; Z: cloro, Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

b) i) Falsa. El radio atómico aumenta al aumentar la capa de electrones y disminuye al aumentar la carga nuclear efectiva. Por lo tanto, el elemento con mayor radio es el X (Na) porque pertenece al periodo más alto y al grupo más bajo de los tres elementos comparados.

ii) Verdadera. La afinidad electrónica es la energía que se libera cuando un átomo neutro gaseoso en su estado fundamental incorpora un electrón. Su valor disminuye al aumentar la capa de electrones y aumenta con la carga nuclear. El elemento X (Na) es el que presenta la menor afinidad electrónica porque pertenece al periodo más alto y al grupo más bajo de los tres elementos comparados.

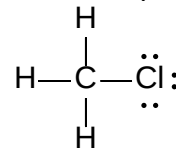
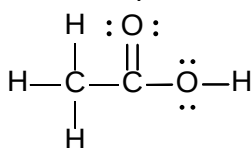
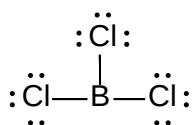
iii) Falsa. El elemento Y (C) tiene 4 electrones en su capa de valencia, lo que le permite compartir con otros átomos para formar enlaces covalentes simples y múltiples (dobles o triples). Por tanto, tiene la capacidad de formar orbitales híbridos sp^3 , sp^2 y sp .

c) XZ: enlace iónico por lo que sus interacciones son de tipo electrostático.

YZ₄: enlace covalente apolar por lo que las fuerzas intermoleculares que establece son de dispersión (fuerzas de London).

2B) Puntuación máxima: a) 0,5 puntos; b) 1 punto; c) 0,5 puntos; d) 0,5 puntos.

a) Tricloruro de boro (BCl_3): Ácido etanoico (CH_3COOH): Clorometano (CH_3Cl):



b) El tricloruro de boro tiene una geometría trigonal plana y es apolar porque sus momentos dipolares de enlace se compensan por la geometría de la molécula. Por lo tanto, se establecen fuerzas de dispersión (fuerzas de London). El clorometano posee una geometría tetraédrica y es polar porque sus momentos dipolares de enlace no se compensan por geometría. Así, las fuerzas intermoleculares que se establecen son dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión.

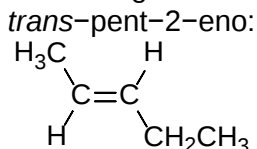
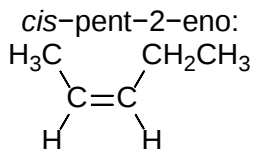
c) Para que se produzca la ebullición de un compuesto hay que romper interacciones intermoleculares. Cuanto más fuertes sean dichas interacciones mayor será la energía que hay que aportar y por lo tanto mayor la temperatura de ebullición. El ácido etanoico, debido a la presencia del grupo hidroxilo (OH) establece enlaces de hidrógeno, que son las fuerzas intermoleculares más intensas. Por ello el ácido etanoico tiene mayor punto de ebullición.

d) Los carbonos del ácido etanoico tienen hibridación sp^3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOH}$) y sp^2 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OOH}$) y el carbono del clorometano posee hibridación sp^3 .

3A) Puntuación máxima: a) 0,5 puntos; b) 0,5 puntos; c) 0,75 puntos; d) 0,75 puntos.

a) $\text{CH}_3\text{---CHCH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ (metilbutano) + $8 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Reacción de combustión.

- b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (ácido propanoico) + NaOH (ac) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COONa}$ (o $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^- \text{Na}^+$) (propanoato de sodio) + H_2O . Reacción de neutralización (ácido-base).
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$ (metilpropeno) + $\text{HBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{Br})\text{C-CH}_3$ (2-bromo-2-metilpropano; producto mayoritario según la regla de Markovnikov) + $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{Br}$ (1-bromo-2-metilpropano). Reacción de adición.
- d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ (pentan-2-ol) + $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{calor} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ (pent-2-eno; producto mayoritario según la regla de Saytzev) + $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (pent-1-eno). Reacción de eliminación o deshidratación. Posibles isómeros geométricos:



3B) Puntuación máxima: a) 0,5 puntos; b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos; d) 0,75 puntos.

- a) HCOO-CH_3 (metanoato de metilo).
- b) $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-COOH}$ (ácido benzoico) + $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ (etanol) $\rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3$ (benzoato de etilo) + H_2O . Reacción de condensación o esterificación.
- c) $n (\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH=CH}_2 \rightarrow \text{[CH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{]}_n$ El polímero se denomina comúnmente poliestireno (PS).
- d) La diferencia entre las temperaturas de ebullición de estos compuestos se debe a las distintas fuerzas intermoleculares presentes en cada uno de ellos. La temperatura de ebullición del etano ($-88,6^\circ\text{C}$) es la más baja debido a que solo presenta fuerzas de dispersión (fuerzas de London) ya que es un compuesto apolar. El cloroetano tiene una temperatura de ebullición ($12,3^\circ\text{C}$) más alta que la del etano debido a la presencia de un átomo de cloro que es más electronegativo que el hidrógeno, lo que introduce un momento dipolar permanente en la molécula. Esto da lugar a la presencia de fuerzas dipolo-dipolo, más intensas que las de dispersión. El etanol presenta la temperatura de ebullición más alta ($78,5^\circ\text{C}$) debido a la presencia de un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) que puede formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, que son fuerzas significativamente más fuertes que las otras.

4A) Puntuación máxima: a) 0,5 puntos; b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos; d) 0,75 puntos

- a) $6 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{O}_2 (\text{g})$.
- b) $\Delta H_r^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0 (\text{reactivos}) = \Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) - [(6 \cdot \Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) + (6 \cdot \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l})) = -1268,0 + (6 \times 393,5) + (6 \times 285,8) = 2807,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\Delta S_r^0 = \sum n \cdot S^0 (\text{productos}) - \sum n \cdot S^0 (\text{reactivos}) = S^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + (6 \cdot S^0 (\text{O}_2, \text{g})) - [6 \cdot S^0 (\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \cdot S^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] = 213,7 + (6 \times 205,0) - [(6 \times 213,6) + (6 \times 69,9)] = -257,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- c) $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 2807,8 - 298 \times (-257,3 \times 10^{-3}) = 2884,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, la reacción no es espontánea.
- d) $n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1,00 \times 10^3 / 180 = 5,55 \text{ mol}$. Por estequiometría: $n(\text{CO}_2) = 6 \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \times 5,55 = 33,3 \text{ mol}$.
- $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $V = (33,3 \times 0,0820 \times 298) / 1,00 = 814 \text{ L CO}_2$.

4B) Puntuación máxima: a) 1,25 puntos; b) 1,25 puntos.

- a) Falsa. Tiene lugar una neutralización: $\text{HNO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$. La concentración y el volumen de las disoluciones que se utilizan son iguales, así, el ácido y la base se neutralizan por completo, dando $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{Na}^+$. El Na^+ no se hidroliza ya que proviene de una base fuerte, el NO_2^- sí se hidroliza por provenir de un ácido débil: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$. Por lo tanto, la mezcla tendrá un pH básico ($\text{pH} > 7$).
- b) Verdadera. $\text{pH} = 9$; $\text{pOH} = 5 = -\log [\text{OH}^-]$; $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+ + \text{OH}^-$
- | | | | |
|------------------------|------------------|-----|-----|
| C_0 | C_0 | | |
| C_{eq} | $\text{C}_0 - x$ | x | x |
- $x = 10^{-5} \text{ M}$; $K_b = 10^{-9,13} = 7,41 \times 10^{-10} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = (10^{-5})^2 / (\text{C}_0 - 10^{-5})$; $\text{C}_0 = 0,13 \text{ M}$.
- $m = 0,13 \times 0,100 \times 93 = 1,2 \text{ g}$. La cantidad de fenilamina necesaria para preparar la disolución es mayor de 1 g.