



QUÍMICA

Después de leer atentamente el examen, responda cinco preguntas cualesquiera a elegir entre las diez que se proponen.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos. Todas las preguntas se calificarán con un máximo de 2 puntos.

El estudiante deberá indicar la agrupación de preguntas que responderá. La selección de preguntas deberá realizarse conforme a las instrucciones planteadas, no siendo válido seleccionar preguntas que sumen más de 10 puntos, ni agrupaciones de preguntas que no coincidan con las indicadas, lo que puede conllevar la anulación de alguna pregunta que se salga de las instrucciones.

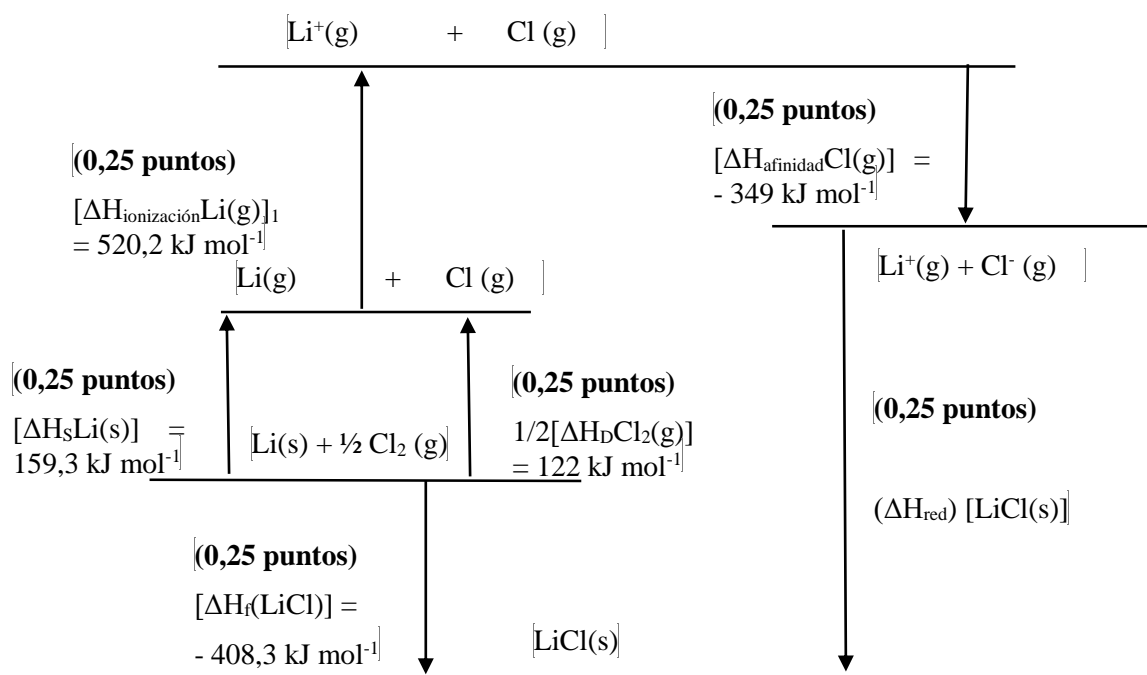
1A. (2,0 puntos)

A partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del LiCl(s) $[\Delta H_f \text{LiCl(s)}] = -408,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; Entalpía de sublimación del Li(s) $[\Delta H_s \text{Li(s)}] = 159,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; Entalpía de disociación del Cl₂(g) $[\Delta H_D \text{Cl}_2(\text{g})] = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$; Primera energía de ionización del Li(g) $[\Delta H_{\text{ionizaciónLi(g)}}]_1 = 520,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; Afinidad electrónica del Cl(g) $[\Delta H_{\text{afinidadCl(g)}}] = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$

- Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del LiCl(s), a partir de litio metálico y cloro gas. **(1,5 puntos)**
- Calcule la energía de red (ΔH_{red}) del LiCl(s). **(0,5 puntos)**

Solución.

i. Ciclo de Born-Haber



ii.

$$[\Delta H_f(\text{LiCl})(\text{s})] = [\Delta H_s \text{Li}(\text{s})] + \frac{1}{2}[\Delta H_D \text{Cl}_2(\text{g})] + [\Delta H_{\text{ionizaciónLi}(\text{g})}]_1 + [\Delta H_{\text{afinidadCl}(\text{g})}] + [(\Delta H_{\text{red}}) \text{LiCl}(\text{s})]$$

(0,25 puntos)

$$[(\Delta H_{\text{red}}) \text{LiCl}(\text{s})] = (-408,3 - 159,3 - 122 - 520,2 + 349) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[(\Delta H_{\text{red}}) \text{LiCl}(\text{s})] = -860,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de LiCl}(\text{s})$$

(0,25 puntos)

Solo si el valor numérico es correcto e indica las unidades correctas.



1B. (2,0 puntos)

El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del carbonato de magnesio, MgCO₃, es de 3,5x10⁻⁸. Calcule:

- i. la solubilidad molar del carbonato de magnesio, en agua a 25 °C. **(1,5 puntos)**
- ii. la masa de carbonato de magnesio, expresada en gramos, necesaria para preparar 100 mL de una disolución saturada de MgCO₃. **(0,5 puntos)**

Datos. Masas atómicas: C = 12 u; O = 16 u; Mg = 24,3 u.

Solución.

i.-

Equilibrio de solubilidad del MgCO₃

Equilibrio (0,25 puntos) Iones en disolución (0,25 puntos)



Disolución saturada s (M) s (M) s (M) **(0,25 puntos)**

Cálculo de la solubilidad molar del MgCO₃(s).

K_{PS}(MgCO₃)= [Mg²⁺]_{eq} [CO₃²⁻]_{eq} **(0,25 puntos)**

[Mg²⁺]_{eq}=[CO₃²⁻]_{eq}=s K_{PS}(MgCO₃)= s² **(0,25 puntos)**

s= √K_{PS}(MgCO₃)=1,87 x 10⁻⁴M **(0,25 puntos)**

ii.

Cálculo de la masa de carbonato de magnesio, expresada en gramos, necesaria para preparar 100 mL de una disolución saturada de MgCO₃

La concentración de una disolución saturada de MgCO₃ es la solubilidad molar.

(0,25 puntos)

$$\frac{1,87 \times 10^{-4} \text{ moles MgCO}_3}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ mL disolución}} \times \frac{84,3 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} \times 100 \text{ mL disolución saturada} = 1,58 \times 10^{-3} \text{ g de MgCO}_3 \text{ necesarios}$$

Resultado correcto, 0,25 puntos. Si no escriben las unidades no contabilizan los 0,25 puntos.

**2A. (2,0 puntos)**

Para la reacción química general $A + B \rightarrow \text{productos}$, a una temperatura determinada, se obtuvieron los valores de velocidades iniciales a 25 °C que se indican en la tabla:

Experimento	[A] ₀ (M)	[B] ₀ (M)	Velocidad inicial (Ms ⁻¹)
1	0,212	0,102	$3,60 \times 10^{-5}$
2	0,212	0,204	$1,45 \times 10^{-4}$
3	0,313	0,204	$2,14 \times 10^{-4}$

Determine la ecuación de velocidad para la reacción química, indicando el orden de reacción parcial respecto del reactivo A y del reactivo B.

Solución.

Ecuación de velocidad general.

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Cálculo de los órdenes parciales de reacción (m y n)

$$\text{Exp. 1:} \quad v_1 = k[A]_1^m[B]_1^n \quad 3,60 \times 10^{-5} = k (0,212)^m (0,102)^n$$

$$\text{Exp. 2:} \quad v_2 = k[A]_2^m[B]_2^n \quad 1,45 \times 10^{-4} = k (0,212)^m (0,204)^n \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Relación:} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^m[B]_2^n}{k[A]_1^m[B]_1^n} = \left\{ \frac{[B]_2}{[B]_1} \right\}^n \frac{1,45 \times 10^{-4}}{3,60 \times 10^{-5}} = \left(\frac{0,204}{0,102} \right)^n$$
$$4,0 = (2)^n \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\mathbf{n = 2 \text{ (Orden de reacción respecto de B)}} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Exp. 2:} \quad v_2 = k[A]_2^m[B]_2^n \quad 1,45 \times 10^{-4} = k (0,212)^m (0,204)^n$$

$$\text{Exp. 3:} \quad v_3 = k[A]_3^m[B]_3^n \quad 2,14 \times 10^{-4} = k (0,460)^m (0,204)^n \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Relación:} \quad \frac{v_3}{v_2} = \frac{k[A]_3^m[B]_3^n}{k[A]_2^m[B]_2^n} = \left\{ \frac{[A]_3}{[A]_2} \right\}^m \quad \frac{2,14 \times 10^{-4}}{1,45 \times 10^{-4}} = \left(\frac{0,313}{0,212} \right)^m$$
$$1,48 = (1,48)^m \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\mathbf{m = 1 \text{ (Orden de reacción respecto de A)}} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\mathbf{Ecuación de velocidad: } v = k[A][B]^2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

**2B. (2,0 puntos)**

Se construye una pila galvánica utilizando las semicélulas siguientes: a) una lámina de zinc sumergida en una disolución acuosa de $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$, 1M; b) un hilo de Pt sumergido en una disolución acuosa ácida que contiene $\text{MnO}_2(\text{s})$ en suspensión y $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$.

i. Escriba las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global que se producen, de forma espontánea, durante el funcionamiento de la pila, ajustadas por el método de ión-electrón en forma iónica. Indique la especie química que actúa como oxidante y la que actúa como reductora durante el funcionamiento espontáneo de la pila. **(1,5 puntos)**

ii. Calcule la fuerza electromotriz (o potencial) de la pila en condiciones estándar. **(0,5 puntos)**

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

$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = + 1,70 \text{ V}$

Solución.**i.**

Identifica correctamente la reacción de oxidación y la de reducción, a partir de los E° de los electrodos. **(0,25 puntos)**

Ajuste de las semirreacciones en medio ácido.

Reducción: $2 \times [\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}]$ **(0,25 puntos)**

Oxidación: $3 \times [\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^-]$ **(0,25 puntos)**

Reacción global:

$2 \text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 3 \text{Zn}(\text{s}) + 8 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 3 \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{H}_2\text{O}$ **(0,25 puntos)**

Como agente oxidante actúa la especie química que se reduce: **$\text{MnO}_4^-(\text{ac})$** **(0,25 puntos)**

Como agente reductor actúa la especie química que se oxida: **$\text{Zn}(\text{s})$** **(0,25 puntos)**

ii.

Cálculo del potencial de la pila en condiciones estándar

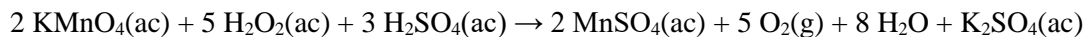
$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ (\text{reducción}) - E^\circ (\text{oxidación})$ **(0,25 puntos)**

$E^\circ_{\text{pila}} = 1,70 - (- 0,76) = 2,46 \text{ V}$ **(0,25 puntos)**



3A. (2,0 puntos)

La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede llevarse a cabo mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



i. Describa el procedimiento experimental a seguir en el laboratorio para llevar a cabo dicha valoración, indicando el nombre del material de laboratorio utilizado. **(1,0 punto)**

ii. Para la permanganimetría de una disolución de agua oxigenada, se tomó 1 mL de dicha disolución y se diluyó con agua hasta un volumen final de 20 mL. La valoración exacta de esta disolución consumi6, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disoluci6n acuosa de permanganato de potasio. A partir de los c6lculos realizados, se obtuvo una concentraci6n de per6xido de hidr6geno en la disoluci6n inicial de agua oxigenada de 1,275 g H_2O_2 /100 mL. Determine la concentraci6n molar de la disoluci6n de permanganato de potasio utilizado en la valoraci6n. **(1,0 punto)**

Datos. Masas at6micas: H = 1 u; O = 16 u.

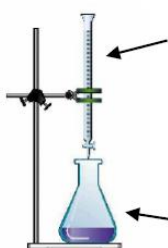
Soluci6n.

i.

1. Se toma un volumen de agua oxigenada, se coloca en una probeta y se diluye con agua destilada. Una al6cuota de esta disoluci6n se vierte en el erlenmeyer. **(0,25 puntos)**
Si s6lo indican que el agua oxigenada se coloca en el erlenmeyer **(0,25 puntos)**.
2. Al erlenmeyer se a6nade agua destilada y 6cido sulf6rico. **(0,25 puntos)**
3. Se llena la bureta con la disoluci6n de permanganato de potasio. **(0,25 puntos)**
4. Se a6nade lentamente la disoluci6n de la bureta sobre el erlenmeyer hasta que se produzca un cambio de color. **(0,25 puntos)**

Si ponen que a6naden indicador no se valora el 6ltimo apartado (0).

OTRA POSIBILIDAD:



Bureta: disoluci6n de permanganato de potasio **(0,25 puntos)**

Erlenmeyer: H_2O_2 **(0,25 puntos)** + H_2O + H_2SO_4 **(0,25 puntos)**. Si no ponen estos dos 6ltimos reactivos **(0 puntos)**

Se a6nade lentamente el permanganato hasta cambio de color **(0,25 puntos)**.

Si ponen que a6naden indicador no se valora el 6ltimo apartado **(0 puntos)**.



ii.

Cálculo del número de moles de H_2O_2 presentes en 1 mL de la disolución (0,25 puntos).

$$1 \text{ mL agua oxigenada} \times \frac{1,275 \text{ g de } H_2O_2}{100 \text{ mL agua oxigenada}} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O_2}{34 \text{ g de } H_2O_2} = 3,75 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2O_2$$

Cálculo del número de moles de MnO_4^- que han reaccionado en el punto de equivalencia.

(0,5 puntos).

$$3,75 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2O_2 \times \frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } H_2O_2} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol } MnO_4^-$$

Cálculo de $[MnO_4^-]$ en la disolución valorante.

(0,25 puntos).

$$[MnO_4^{2-}] = \frac{1,5 \times 10^{-4} \text{ mol } MnO_4^-}{15 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,01 \text{ M}$$

3B. (2,0 puntos)

La determinación de la concentración de ácido acético, CH_3COOH , en un vinagre comercial puede llevarse a cabo a través de la realización de una valoración ácido-base empleando hidróxido de sodio, $NaOH$, como reactivo valorante.

i. Indique el nombre del material de laboratorio necesario para llevar a cabo dicha valoración.

(1,0 punto)

ii. Proponga, de forma razonada, cuál de los dos indicadores que aparecen recogidos en la tabla utilizaría para identificar el punto de equivalencia, indicando el cambio de color que se observaría.

Señale el material en el que se colocaría el indicador durante la valoración. (1,0 punto)

Indicador	Color (medio ácido)	Color (medio básico)	Intervalo de pH de cambio de color
Rojo de clorofenol	Rojo	Azul	4,8 – 6,4
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo	6,8 – 8,4

Solución.

i.-

Bureta con soporte. (0,25 puntos)

Erlenmeyer. (0,25 puntos)

Pipeta aforada. (0,25 puntos)

Probeta. (0,25 puntos)

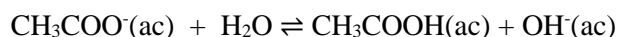


ii.-

En el punto de equivalencia se produce la neutralización exacta y se forma la sal NaCH_3COO . De los dos iones en disolución procedentes de la disociación de esta sal, el Na^+ no reacciona con el agua y no modifica el pH. Sin embargo, los iones CH_3COO^- en disolución procedentes de la hidrólisis de esta sal reaccionan con el agua aceptando protones. En consecuencia, el pH en el punto de equivalencia será básico, ($\text{pH} > 7,0$).

(0,25 puntos).

ALTERNATIVA.



Genera una disolución de pH básico ($\text{pH} > 7$).

(0,25 puntos).

El indicador propuesto es aquel que cambie netamente de color a $\text{pH} > 7$, es decir, el rojo de fenol

(0,25 puntos).

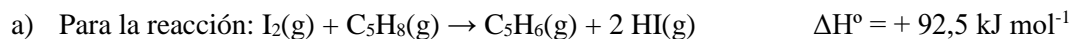
Este indicador cambiará de amarillo (medio ácido) a rojo (medio básico).

(0,25 puntos)

El indicador se coloca en el Erlenmeyer .

(0,25 puntos)

4A. (2,0 puntos)



Explique el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$ presente en la mezcla en equilibrio: i) elevar la temperatura de la mezcla; ii) introducir más $\text{C}_5\text{H}_6(\text{g})$ en el recipiente que contiene la mezcla.

(1,0 punto)

Solución:

i.-

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de temperatura debido a un aporte energético, desplaza el equilibrio en el sentido en que se absorbe calor. **(0,25 puntos)** La reacción es endotérmica (absorbe calor) en el sentido en que se produce $\text{HI}(\text{g})$, por tanto, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia la derecha, hacia donde aumenta la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$. **(0,25 puntos)**

ii.-

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento en la concentración de una de las especies desplaza el equilibrio en el sentido en que se consuma esa especie. **(0,25 puntos)** Por tanto, un aumento en la concentración de $\text{C}_5\text{H}_6(\text{g})$ dará lugar a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, hacia donde disminuye la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$. **(0,25 puntos)**



- b) Indique, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de la disolución acuosa resultante de la neutralización exacta de una disolución acuosa de amoníaco, NH_3 , con una disolución acuosa de ácido nítrico, HNO_3 .

Dato: $K_b(\text{NH}_3)=1,8 \times 10^{-5}$

(1,0 punto)

Solución.

En el punto de equivalencia (neutralización exacta) se forma cloruro de amonio, NH_4Cl .

(0,25 puntos)

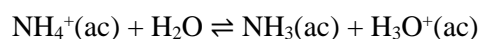
ALTERNATIVA. Si ponen la reacción: $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{ac})$

(0,25 puntos)

En disolución acuosa, el NH_4NO_3 genera $\text{NH}_4^+(\text{ac})$ y $\text{NO}_3^-(\text{ac})$. El $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ no reacciona con el agua.

(0,25 puntos)

El $\text{NH}_4^+(\text{ac})$ reacciona con el agua cediendo protones:



(0,25 puntos)

Esta reacción aumenta la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en la disolución acuosa, por lo que tendrá carácter ácido.

(0,25 puntos)

4B. (2,0 puntos)

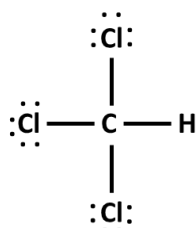
- Deduzca la estructura de Lewis para la molécula de CHCl_3 . Indique y dibuje la geometría molecular del compuesto, según la TRPECV, y los ángulos de enlace aproximados.

Datos. C (Z = 6); H (Z = 1); Cl (Z = 17).

(1,0 punto)

Solución.

La estructura de Lewis de la molécula de triclorometano o cloroformo es:



Estructura de Lewis

(0,25 puntos)

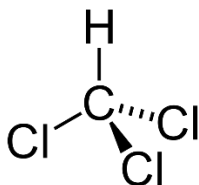
Geometría molecular:

El átomo de C tiene un entorno AX4 y por ello la geometría será tetraédrica

(0,25 puntos)



Dibujo:



(0,25 puntos)

Ángulos de enlace aproximados: Los ángulos de enlace aproximados son de $109,5^\circ$

(0,25 puntos)

- c) Teniendo en cuenta los valores de los números cuánticos $n = 3$ y $ml = 2$, indique, justificando las respuestas: i) el valor del número cuántico l ; ii) la notación del subnivel electrónico; iii) el número de orbitales en el subnivel; iv) el número máximo de electrones en el subnivel. (1,0 punto)

Solución

i) Para el valor $n = 3$ los valores posibles de l son 0, 1, 2. Los valores posibles de ml van desde $-l$ a $+l$ pasando por 0. Para un valor de $ml = 2$, l debe tener un valor de 2, que es su valor más elevado. Luego $l = 2$.

(0,25 puntos)

ii) Para $n = 3$ y $l = 2$, la notación del subnivel electrónico es **3d**.

(0,25 puntos)

iii) El número de orbitales es igual al número de valores permitidos de ml , luego habrá **5 orbitales**.

(0,25 puntos)

iv) Puesto que en cada orbital pueden alojarse, como máximo, 2 electrones, **el número máximo de electrones en el subnivel es 10**.

(0,25 puntos)

5A. (2,0 puntos)

- Indique el tipo de hibridación que presenta: i) el fósforo en la molécula PCl_3 (geometría de pirámide trigonal); ii) el carbono en la molécula CCl_4 (geometría tetraédrica). (0,5 puntos)

Solución.

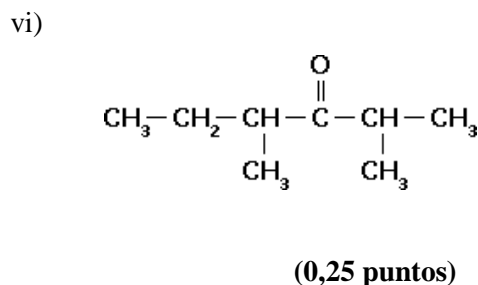
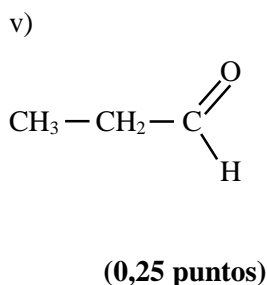
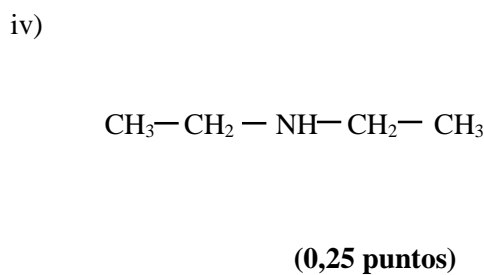
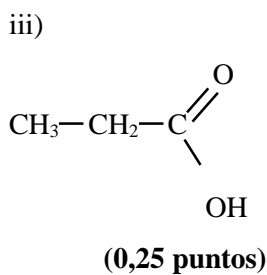
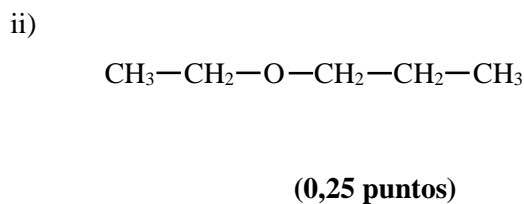
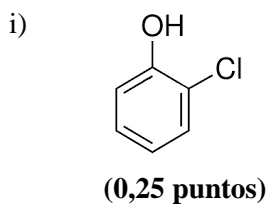
i) En la teoría del Enlace de Valencia (TEV), una geometría de pirámide trigonal corresponde a una hibridación de orbitales del tipo sp^3 en el átomo central (P) con uno de los orbitales híbridos ocupado por dos electrones no compartidos en un enlace. (0,25 puntos)

ii) En la teoría del Enlace de Valencia (TEV), una geometría tetraédrica corresponde a una hibridación de orbitales del tipo sp^3 en el átomo central (C). (0,25 puntos)



- d) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos: **(1,5 puntos)**
- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| i) 2-clorofenol | ii) Etil propil éter |
| iii) ácido propanoico | iv) Dietilamina |
| v) Propanal | vi) 2,4-dimetil-3-hexanona |

Solución.



5B. (2,0 puntos)

- Los valores de electronegatividad en la escala de Pauling de los átomos H y N son 2,1 y 3,0, respectivamente. A partir de estos datos, deduzca el carácter polar o no polar de la molécula NH_3 , que presenta una geometría molecular de pirámide trigonal. **(0,5 puntos)**

Solución:

El nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, por lo que los tres enlaces N-H de la molécula de NH_3 son polares y tienen el mismo momento dipolar. **(0,25 puntos).**

Dada la geometría de la molécula, los momentos dipolares de los 3 enlaces son iguales, pero al ser una molécula piramidal no se anulan entre sí. En consecuencia, la molécula es **polar**. **(0,25 puntos)**



- e) Nombre y escriba la fórmula semidesarrollada de **tres** de los posibles isómeros **constitucionales** que tiene la fórmula molecular C_6H_{14} . **(1,5 puntos)**

Solución:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ **(0,25 puntos)** hexano **(0,25 puntos)**

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$$
 (0,25 puntos) 2-metil-pentano **(0,25 puntos)**

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_3 \end{array}$$
 (0,25 puntos) 3-metil-pentano **(0,25 puntos)**

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 - CH - CH - CH_3 \end{array}$$
 (0,25 puntos) 2,3-dimetil-butano **(0,25 puntos)**

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_2 - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
 (0,25 puntos) 2,2-dimetil-butano **(0,25 puntos)**

SÓLO SE PIDEN TRES DE LOS CINCO ISÓMEROS POSIBLES.