

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) En un laboratorio de materiales se estudia la corrosión del cobre en presencia de ácido nítrico diluido, porque esta reacción es la responsable tanto de la disolución de cobre metálico en procesos industriales como de la generación de óxidos de nitrógeno contaminantes. En el proceso de corrosión, el cobre metálico reacciona con el ácido nítrico dando lugar a nitrato de cobre(II), óxido de nitrógeno(II) y agua.

- (1 punto) Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón, indicando cuáles son las semirreacciones de oxidación y reducción.
- (0,5 puntos) A partir de la reacción del apartado anterior, un estudiante propone reproducir el proceso de corrosión del cobre en una celda electroquímica formada por un electrodo de Cu y otro electrodo inerte de platino, ambos sumergidos en una disolución de HNO_3 1 M. Identifique el ánodo y el cátodo especificando en qué electrodo tiene lugar la oxidación y en cuál la reducción y calcule el potencial estándar de la pila.
- (1 punto) Por motivos medioambientales, es importante reducir la cantidad de iones Cu^{2+} presentes en disoluciones acuosas. Se sabe que si añadimos una disolución de NaOH de pH = 9,0, se puede formar un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lo que permite eliminar el cobre por filtración. Escriba la ecuación química del equilibrio de solubilidad de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, indicando el estado físico de cada especie. Determine la concentración molar de iones Cu^{2+} a partir de la cual comienza a precipitar $\text{Cu}(\text{OH})_2$ al añadir la disolución de NaOH de pH = 9,0 a 25°C.

Datos. $E^\circ(\text{V})$: (Cu^{2+}/Cu) = 0,34; (NO_3^-/NO) = 0,96. A 25 °C, $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \times 10^{-20}$.

2A) Considere los siguientes compuestos: LiF, PCl_3 , CH_3Br y LiI.

- (1 punto) Para los compuestos covalentes, indique la geometría molecular según la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV), y la hibridación del átomo central. Justifique la polaridad.
- (1 punto) Justifique cuál de los sólidos iónicos tiene mayor energía de red, suponiendo que todos cristalizan con el mismo tipo de red.
- (0,5 puntos) Explique razonadamente qué tipo de interacciones hay que vencer en cada uno de los siguientes procesos: i) ebullición del CH_3Br , ii) fusión del LiF.

2B) La configuración electrónica de un elemento X es $[\text{Ne}]ns^1$.

- (1 punto) Indique el valor de "n", el nombre y símbolo del elemento X, así como el grupo y el período a los que pertenece. Razone cómo varía la energía de ionización a lo largo de un grupo de la tabla periódica.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el catión más estable que puede formar el elemento X. Indique un catión divalente, un elemento neutro y un anión monovalente que sean isoelectrónicos con el catión más estable del elemento X.
- (0,5 puntos) Si el electrón más externo del elemento X es excitado del orbital ns al orbital np, ¿cómo cambian sus números cuánticos? Explique si se trata de una absorción o de una emisión.
- (0,5 puntos) Calcule la energía, en electronvoltios, asociada a la transición electrónica anterior, sabiendo que la longitud de onda de la radiación implicada es de 766,5 nm.

Datos. $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

3A) Conteste de forma razonada las siguientes cuestiones:

a) (1 punto) Nombre los siguientes compuestos e identifique el grupo funcional principal.

- (1) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (3) $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$ (5) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{-N}$ (4) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$

b) (1 punto) Escriba las reacciones correspondientes a los procesos siguientes:

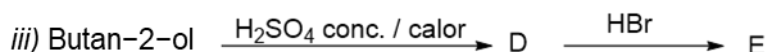
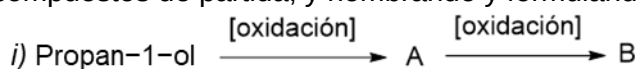
- i) Obtención del compuesto (1) a partir de un aldehído.
ii) Obtención del compuesto (4) a partir de un alcohol primario.
iii) Obtención del compuesto (3).
iv) Obtención de un polímero a partir del compuesto (4).

c) (0,5 puntos) Formule y nombre los dos isómeros geométricos *cis* y *trans* con la misma fórmula molecular que la del compuesto (5).

3B) Responda a las siguientes cuestiones:

a) (1 punto) Escriba la reacción de polimerización del alqueno obtenido en la reacción entre el etino y el HCl. Nombre el monómero y el polímero.

b) (1,5 puntos) Complete las siguientes reacciones con el producto mayoritario, formulando los compuestos de partida, y nombrando y formulando los compuestos orgánicos A, B, C, D y E.



4A) Se pretende sintetizar metanol líquido, CH_3OH , mediante la reacción del monóxido de carbono con hidrógeno molecular.

a) (1 punto) Escriba la ecuación química ajustada detallando el estado de las especies, y calcule la energía de Gibbs estándar de la reacción a 25 °C.

b) (0,5 puntos) A 25 °C, la reacción de síntesis de metanol es termodinámicamente posible, pero cinéticamente muy lenta. Justifique razonadamente cuál o cuáles de las siguientes propuestas aumentan la velocidad de reacción:

- i) Uso de un catalizador adecuado.
ii) Aumento de la temperatura de operación.
iii) Aumento de las presiones parciales de los reactivos.

c) (1 punto) En un experimento se han sintetizado 145 mL de metanol de densidad $0,786 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Suponiendo que el rendimiento de la reacción es del 87,0 %, calcule el volumen de hidrógeno que ha reaccionado, medido a 25 °C y 0,980 atm.

Datos. A 298 K, $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -238,7$; $\text{CO}(\text{g}) = -110,5$. $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = 126,8$; $\text{CO}(\text{g}) = 197,7$; $\text{H}_2(\text{g}) = 130,7$. $R = 0,0820 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas (u): H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

4B) Conteste a las siguientes cuestiones:

a) (0,5 puntos) En una planta industrial de síntesis de amoníaco se preparan disoluciones para su comercialización mezclándolo con agua. Calcule la molaridad de la disolución de amoníaco comercial preparada sabiendo que se almacena en botellas de 1,0 L, al 8,0% en masa, y siendo la densidad de la disolución de $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

b) (1 punto) Calcule el pH y el grado de disociación de la disolución del apartado anterior.

c) (1 punto) Se hacen reaccionar 15,00 mL de una disolución acuosa de HCl 2,50 M con 25,00 mL de otra disolución acuosa de NaOH 1,70 M, ambas a 25 °C. Escriba la ecuación de la reacción que ocurre y calcule el pH de la disolución resultante. Considere volúmenes aditivos.

Datos. A 25 °C, $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$. Masas atómicas (u): H = 1,0; N = 14,0.

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:

PUNTUACIÓN MÁXIMA (puntos)					
PREGUNTA	APARTADO				
	a)	b)	c)	d)	
1	1	0,5	1		
2A	1	1	0,5		
2B	1	0,5	0,5	0,5	
3A	1	1	0,5		
3B	1	1,5			
4A	1	0,5	1		
4B	0,5	1	1		

QUÍMICA SOLUCIONES
(Documento de trabajo orientativo)

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

- a) Semirreacción de oxidación: $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-) \times 3$
Semirreacción de reducción: $(\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}) \times 2$
Reacción molecular: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
- b) Ánodo (oxidación): electrodo de Cu; cátodo (reducción) electrodo de Pt.
Potencial estándar de la pila: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,96 - 0,34 = 0,62 \text{ V}$.
- c) $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$
Precipita $\text{Cu}(\text{OH})_2$ si $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > K_s$. $\text{pH} = 9,0$; $\text{pOH} = 14,0 - 9,0 = 5,0$. $[\text{OH}^-] = 10^{-5,0} \text{ M}$. $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$; $2,2 \times 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot (10^{-5,0})^2$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2,2 \times 10^{-10} \text{ M}$. La precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ comienza para un valor superior a $[\text{Cu}^{2+}] = 2,2 \times 10^{-10} \text{ M}$, porque $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > K_s$.

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

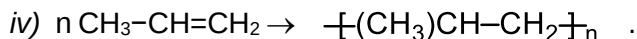
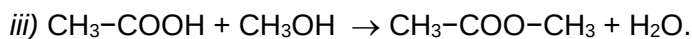
- a) Los compuestos covalentes son PCl_3 y CH_3Br . PCl_3 : trigonal piramidal; hibridación en P: sp^3 ; polar: los enlaces son polares porque los elementos que los forman tienen distinta electronegatividad y sus momentos dipolares no se cancelan por geometría, además de tener un par de electrones libres sobre el átomo central.
 CH_3Br : tetraédrica; hibridación en C: sp^3 ; polar: los enlaces son polares porque los elementos que los forman tienen distinta electronegatividad y sus momentos dipolares no se cancelan por geometría.
- b) Los compuestos iónicos son LiF y LiI . Energía de red (U_R): $\text{LiF} > \text{LiI}$. $U_R \propto q_1 q_2 / r$, donde r es la distancia entre iones. Las cargas son iguales (todos son iones $+1 / -1$) y el anión F^- es más pequeño que I^- , luego la distancia interiónica en LiF es menor que en LiI y, por consiguiente, su energía de red es mayor.
- c) i) Superar las fuerzas intermoleculares de van der Waals: dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión (o London).
ii) Superar las fuerzas electrostáticas de atracción iónica (energía de red del cristal iónico).

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

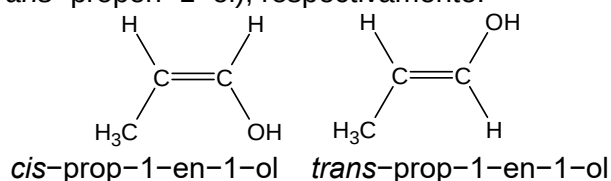
- a) $n = 3$, sodio, Na, grupo 1 (o alcalinos) y periodo 3. La energía de ionización disminuye al descender en un grupo, ya que aumenta el radio atómico y el efecto de apantallamiento de los electrones internos. Como consecuencia, el electrón más externo se encuentra a mayor distancia del núcleo y está menos atraído por él, lo que facilita su extracción.
- b) El catión más estable es Na^+ que se forma al perder el Na el electrón más externo de su último orbital, el 3s. Na^+ presenta 10 e^- , así que las tres especies isoelectrónicas son: Mg^{2+} , Ne y F^- .
- c) El electrón pasa del orbital 3s al orbital 3p. $n = 3$ no cambia. l : cambia de 0 a 1. m_l : pasa de 0 a los posibles valores de $-1, 0$ o $+1$. m_s puede ser $\pm 1/2$ en cada uno de los posibles valores de m_l . Para pasar un electrón a un nivel de energía superior ($3s \rightarrow 3p$), tiene que absorber energía; por tanto, se trata de un proceso de absorción.
- d) $E = h \cdot c / \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 / 766,5 \times 10^{-9} = 2,59 \times 10^{-19} \text{ J}$; $E = 2,59 \times 10^{-19} / 1,602 \times 10^{-19} = 1,62 \text{ eV}$.

3A) Puntuación máxima: a) 1 punto; b) 1 punto; c) 0,5 puntos.

- a) (1) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH}$: propan-1-ol. Alcohol.
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: trimetilamina (N,N-dimetilmetanamina). Amina.
(3) $\text{CH}_3\text{--COO--CH}_3$: etanoato de metilo (acetato de metilo). Éster.
(4) $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$: propeno. Alqueno.
(5) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHO}$: propanal. Aldehído.
- b) i) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHO} + \text{reductor} \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH}$.
ii) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc} / \text{calor} \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.



- c) Dos isómeros geométricos de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: *cis*-prop-1-en-1-ol (o *cis*-propen-1-ol) y *trans*-prop-1-en-1-ol (o *trans*-propen-1-ol), respectivamente:



3B) Puntuación máxima: a) 1 punto; b) 1,5 puntos.

- a) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClCH=CH}_2$. $n (\text{ClCH=CH}_2)$ (cloroeteno o cloruro de vinilo) $\rightarrow \text{-(ClCH-CH}_2\text{)-}_n$ (policloruro de vinilo, PVC).
- b) i) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ (A, propanal) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (B, ácido propanoico).
 ii) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (B,) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ (C, propanoato de etilo).
 iii) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc / calor} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ (D, but-2-eno) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3$ (E, 2-bromobutano).

4A) Puntuación máxima: a) 1 punto; b) 0,5 puntos; c) 1 punto.

- a) $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (l)}$.
 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$. $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = -238,7 - [(-110,5) + 2 \times 0] = -128,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\Delta S_r^\circ = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{reactivos}) = 126,8 - [197,7 + (2 \times 130,7)] = -332,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -128,2 - 298 \times (-332,3 \times 10^{-3}) = -29,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- b) Las 3 propuestas aumentan la velocidad de la reacción:
 i) El uso de un catalizador adecuado aumenta la velocidad de reacción al proporcionar un mecanismo alternativo con una energía de activación menor, lo que incrementa el número de colisiones efectivas.
 ii) El aumento de la temperatura de operación incrementa la energía cinética de las moléculas y la fracción de colisiones con energía suficiente para superar la energía de activación, lo que aumenta la velocidad de reacción. (También válido si lo justifican por la ecuación de Arrhenius, aumentando k y v al aumentar la temperatura).
 iii) El aumento de las presiones parciales de CO y H_2 equivale a aumentar sus concentraciones, lo que incrementa la frecuencia de colisiones entre las moléculas reaccionantes y, por tanto, la velocidad de reacción.
- c) $M = V \cdot d$, $m_{\text{obtenida}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 145 \times 0,786 = 114 \text{ g}$. $Mm(\text{CH}_3\text{OH}) = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n_{\text{obtenidos}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 114 / 32,0 = 3,56 \text{ mol}$. Por estequiometría $n(\text{H}_2) = 2 \cdot n_{\text{obtenidos}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 2 \times 3,56 = 7,12 \text{ mol}$. $n_{\text{reales}}(\text{H}_2) = 7,12 \times 100 / 87 = 8,18 \text{ g}$. $V = n \cdot R \cdot T / p$; $V(\text{H}_2) = 8,18 \times 0,0820 \times 298 / 0,980 = 204 \text{ L}$.

4B) Puntuación máxima: a) 0,5 puntos; b) 1 punto; c) 1 punto.

- a) $[\text{NH}_3] = n/V = (m/Mm) / V = d/Mm = 0,85 \times 10^3 \times 0,080 / 17,0 = 4,0 \text{ M}$.
- b)
- | | | | | | | |
|-----------------|---|----------------------|----------------------|-----------------|---|---------------|
| NH_3 | + | H_2O | $\rightleftharpoons$ | NH_4^+ | + | OH^- |
| C_0 | | 4,0 | | | | |
| C_{eq} | | 4,0 - x | | x | | x |
- $K_b(\text{NH}_3) = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$; $1,8 \times 10^{-5} = x^2 / (4,0 - x) \approx x^2 / 4,0$; $x = [\text{OH}^-] = 8,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 $\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - [-\log(8,5 \times 10^{-3})] = 14,0 - 2,1 = 11,9$.
 Grado de disociación: $\alpha = x/c_0 = 8,5 \times 10^{-3} / 4,0 = 0,0021$ (0,21%).
- c) $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $n(\text{HCl}) = 2,50 \times 15,00 \times 10^{-3} = 0,0375 \text{ mol}$. $n(\text{NaOH}) = 1,70 \times 25,00 \times 10^{-3} = 0,0425 \text{ mol}$. Reacción 1:1.
 NaOH está en exceso y el pH se determina por su exceso. $n(\text{NaOH})_{\text{exceso}} = 0,0425 - 0,0375 = 0,0050 \text{ mol}$. $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$; $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,0050 / 40,00 \times 10^{-3} = 0,125 \text{ M}$.
 $\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - (-\log 0,125) = 13,1$.