

Se ha de elegir UNA de las dos PROPUESTAS presentadas.
Cada propuesta consta de cinco preguntas.
Cada pregunta será calificada con un máximo de dos puntos.
El tiempo disponible para la realización de la prueba es de 1,5 horas.

PROPUESTA I

- 1.- a) Para el equilibrio: $2 \text{ NO (g)} + 2 \text{ CO (g)} \leftrightarrow \text{ N}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ CO}_2$ se sabe que $\Delta H < 0$. Indique tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, gas extremadamente tóxico. Razonar las respuestas.
- b) Definir: catalizador, grado de disociación, velocidad de reacción, hidrólisis, complejo activado.

Solución:

- a) Si queremos reducir la formación del CO, habría que buscar la forma de desplazar el equilibrio hacia la derecha, lo cual se puede conseguir de las siguientes formas:
- a₁) *Mediante un aumento de la presión.* Un aumento de la presión desplaza en equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosas, como hay mayor número de moles gaseosas en los reactivos, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (productos) consumiendo CO.
 - a₂) *Disminución de la temperatura.* Como la reacción es exotérmica, si disminuimos la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido de compensar el calor perdido produciendo más calor, es decir, desplazándose hacia la derecha. (Un aumento de la temperatura favorece siempre el proceso endotérmico, y una disminución el proceso exotérmico)
 - a₃) *Eliminando CO₂ o bien N₂.* Si vamos eliminando el CO₂ a medida que se va formando, el equilibrio tenderá a desplazarse en el sentido de compensar el producto que vamos sacando para lo cual reaccionará más NO con CO, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha consumiendo CO.
- b) **Catalizador.**- Son sustancias que actúan modificando la velocidad de una reacción aumentándola (catálisis positiva) o disminuyéndola (catálisis negativa), siendo su concentración al final del proceso prácticamente igual que la inicial y no produce ningún cambio en el equilibrio.
- Grado de disociación.**- Grado de disociación de una sustancia es el tanto por uno de moles de dicha sustancia que se han disociado.
- Velocidad de reacción.**- Se define como la disminución de la concentración de los reactivos o como el aumento de la concentración de los productos con el tiempo.
- Hidrólisis.**- El término hidrólisis significa *rompimiento por medio del agua*. Si nos referimos a la sales, la hidrólisis sería el proceso por el cual dichas sustancias en disolución acuosa liberan un catión ácido o un anión básico o bien ambos a la vez. La acidez o basicidad es consecuencia de que al menos uno de los iones de la sal reacciona con el agua.
- Complejo activado.**- Según la Teoría cinética de las Colisiones estado intermedio que se produce cuando como consecuencia de las colisiones entre las moléculas los enlaces entre los átomos de dichas moléculas ha sufrido ciertas modificaciones para dar lugar a dicho intermedio que tiene una vida media muy corta ya que se descomponen inmediatamente dando lugar a los productos de reacción o bien regenera de nuevo los reactivos.

2.- Responder a las siguientes cuestiones:

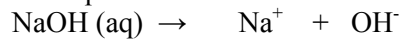
- a) Explicar los conceptos de ácido y de base según la teoría de Arrhenius. **(0,8 puntos)**
- b) Señalar de forma *razonada* de las siguientes especies químicas, las que son ácidos o bases, e indicar (escribiendo la correspondiente reacción) la especie conjugada (en disolución acuosa) de cada una de ellas según la teoría de Brønsted-Lowry: NO_3^- ; NH_4^+ ; H_2SO_4 ; CO_3^{2-} **(1,2 puntos)**.

Solución:

- a) Según Arrhenius, **ácido** es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia con formación de iones H^+ .

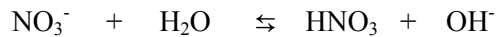


Base es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia con formación de iones OH^- .

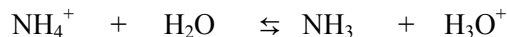


- b) Según Brønsted-Lowry, **ácido** es toda sustancia capaz de ceder un protón y **base** es toda sustancia capaz de aceptar un protón.

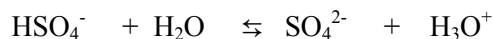
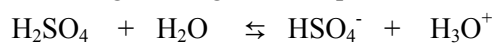
El ion NO_3^- es una **base** ya que es capaz de aceptar un protón para formar el HNO_3 que será su **ácido conjugado**.



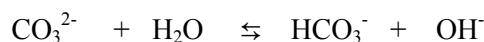
El ión NH_4^+ es un **ácido** ya que es capaz de ceder un protón para formar el NH_3 que será su **base conjugada**.



El compuesto H_2SO_4 es un **ácido** ya que es capaz de ceder protones para formar en primera instancia el ión HSO_4^- que sería su **base conjugada**, la cual a su vez puede ceder un segundo protón o bien captarlo y dar de nuevo el ácido, según el siguiente esquema:



El ión CO_3^{2-} sería una **base** ya que es capaz de aceptar un protón para formar el ion HCO_3^- que sería su **ácido conjugado**.



3.- a) **Formular** las siguientes especies químicas:

Ácido brómico (Trioxobromato (V) de hidrógeno)

Hidruro de bario (Dihidruro de bario)

2,3-dimetilbutano

propanoato de metilo

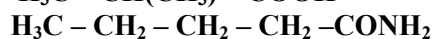
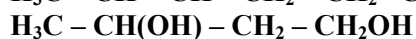
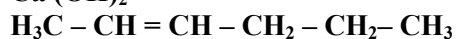
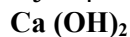
Óxido férrico (trióxido de dihierro)

Ácido perclórico (Tetraoxoclorato (VII) de hidrógeno)

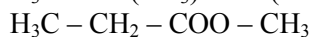
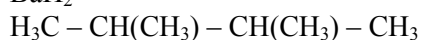
2-metil-1-propanol

Ácido 2-aminopropanoico

b) **Nombrar** las siguientes especies químicas:



Solución:



- b) Ácido fosfórico / Tetraoxofosfato (V) de hidrógeno.

Ácido sulfhídrico / Sulfuro de hidrógeno.

Hidróxido cálcico / Dihidróxido de calcio.

Nitrato de plata / Trioxonitrato (V) de plata.

2-hexeno.

Ácido 2-metilpropanoico.

1,3-butanodiol.

Pentanamida.

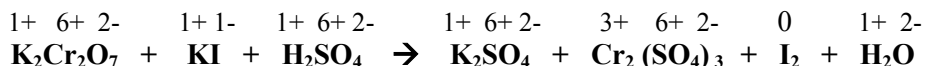
4.- Dada la siguiente reacción:



- a) **Deducir, razonando la respuesta, qué sustancia se oxida y cuál se reduce. (0,4 puntos)**
 b) **¿Cuál es la sustancia oxidante y cuál la reductora?. (0,4 puntos)**
 c) **Escribir y ajustar las semireacciones de oxidación-reducción, y ajustar la reacción global. (1,2 puntos)**

Solución:

- a) En primer lugar vamos a establecer los números de oxidación de los distintos elementos para determinar cuales son las especies que cambian el número de oxidación.

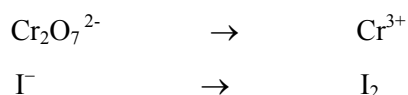


Se observa que el elemento que se reduce es el Cromo (Cr) ya que pasa de un estado de oxidación **6+** a un estado de oxidación **3+**, mientras que el elemento que se oxida es el Yodo (I) ya que pasa del estado de oxidación **1-** al estado de oxidación **0**.

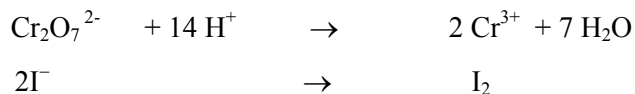
Sustancia que se reduce: **K₂Cr₂O₇**

Sustancia que se oxida: **KI**

- b) Teniendo en cuenta lo comentado en el apartado anterior, podemos decir que la sustancia oxidante sería el **K₂Cr₂O₇** y la sustancia reductora sería el **KI**.
- c) Una vez que sabemos cuales son las especies oxidante y reductora procedemos a escribir las semirreacciones de oxidación-reducción.



Ajustamos primero en masa:



Y luego en carga:



Finalmente ajustamos multiplicando la segunda por 3:



Luego nos quedaría la reacción ajustada:



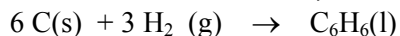
5.- A temperatura ambiente, los calores de combustión del carbono sólido (C) y del benceno líquido (C₆H₆) son, respectivamente, -394Kj/mol y -3270 Kj/mol y el de formación del agua líquida (H₂O) es de -286 Kj/mol. Calcular:

- a) El calor de formación del benceno haciendo uso de la ley de Hess. (1,2 puntos)
 b) La energía que se desprende o requiere en la formación de 1 Kg de benceno (0,8 puntos)

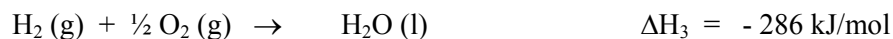
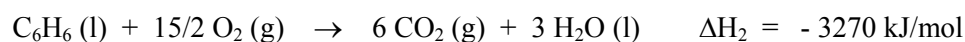
Datos: M at.(C) = 12 uma; M at.(H) = 1 uma

Solución:

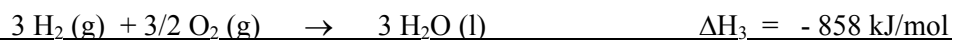
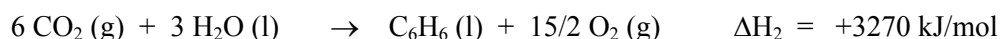
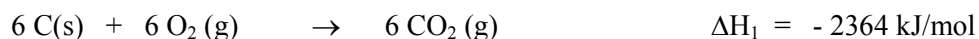
- a) Nos piden el calor de formación del benceno, el cuál vendrá dado por la siguiente reacción:



Para ello tenemos que hacer uso de la Ley de Hess para lo cual nos dan los calores de combustión del carbono sólido y del benceno líquido, así como el calor de formación del agua líquida.



Para obtener la reacción de formación del benceno a partir de estas otras tendríamos que multiplicar la primera por 6; invertir el sentido de la segunda (multiplicar por -1) y multiplicar por 3 la tercera.



Se trata de una reacción endotérmica.

- b) Según el cálculo anterior se requieren 48 kJ por mol de benceno obtenido, si nosotros queremos obtener 1 kg de benceno la cantidad de energía que se requiere sería:

$$\text{N}^\circ \text{ de moles benceno en 1 kg} = 1000 / 78 = 12,82 \text{ moles}$$

$$\text{Energía requerida} = 12,82 \text{ moles} \times 48 \text{ kJ/mol} = 615,36 \text{ kJ.}$$

PRUEBAS DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD L.O.G.S.E.

CURSO 2003-2004 - CONVOCATORIA: JUNIO

QUÍMICA

| |
|--|
| CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN |
|--|

PROPUESTA I.

- | | |
|---|---------------|
| 1.- Cada respuesta acertada y razonada correctamente | 0,33 puntos. |
| Cada respuesta bien definida | 0,2 puntos. |
| 2.- a) Definición correcta de concepto ácido o de base..... | 0,4 puntos. |
| b) Cada compuesto con su reacción y especie conjugada..... | 0,3 puntos. |
| 3.- Cada especie correcta | 0,125 puntos. |
| 4.- a) Cada sustancia | 0,2 puntos. |
| b) Cada sustancia | 0,2 puntos. |
| c) Cada semireacción y reacción global..... | 0,4 puntos. |
| 5.- Apartado a) | 1,2 puntos. |
| No hace uso de la Ley de Hess para el cálculo pero utiliza expresión de la variación de entalpía | 0,6 puntos. |
| Apartado b) | 0,8 puntos. |

PROPUESTA II

1.- El elemento A (Z=11) se combina con el elemento B (Z=17). Responder a las siguientes cuestiones:

- Indicar las configuraciones electrónicas de dichos elementos. (0,4 puntos)
- Indicar a qué grupo y periodo pertenecen. (0,4 puntos)
- ¿Cuál de ellos tendrá mayor afinidad electrónica?. Razonar la respuesta (0,5 puntos)
- Razonar qué tipo de enlace se podrá formar entre A y B, y cuál será la fórmula del compuesto resultante. (0,7 puntos)

Solución:

- A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
- El elemento A pertenece al periodo 3 y al grupo que se encuentra en la primera columna, es decir, se trata de un metal alcalino. Por su parte el elemento B pertenece también al periodo 3 y al grupo que se encuentra en la columna 17, es decir, se trata de un halógeno.
- El elemento A tiene un electrón en su capa más externa y por lo tanto su tendencia será a ceder ese electrón para así quedar con la capa anterior con la configuración de gas noble, más estable. Por su parte el elemento B tiene siete electrones en su capa más externa y, por lo tanto, su tendencia sería aceptar un electrón y así adquirir la configuración de gas noble en su capa externa. Si tenemos en cuenta que la afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un átomo neutro gaseoso captura un electrón para formar un ión en estado gaseoso, podemos decir que el elemento con mayor afinidad electrónica sería el elemento B.
- Por lo dicho anteriormente el elemento A tiene tendencia a formar un ión tipo A^{1+} cediendo un electrón, mientras que el elemento B tiene tendencia a formar un ión tipo B^{1-} capturando ese electrón, por lo tanto entre ellos se formará un enlace iónico y la fórmula del compuesto sería AB. Poner NaCl también vale.

2.- a) Enunciar las leyes de Faraday (0,4 puntos)

b) Definir: **cuba electrolítica, función de estado, energía de enlace, base conjugada y potencial de ionización.** (1,0 puntos)

c) Explicar el tipo de hibridación que se da en la molécula de metano (CH_4). (0,6 puntos)

Solución:

a) Las leyes de Faraday son:

Primera Ley de Faraday: “La masa de sustancia liberada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado a través del electrolito”.

$$m = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t$$

Segunda Ley de Faraday: “Las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes”.

$$Mm = k \cdot P_{eq}$$

b) **Cuba electrolítica.**- Es un dispositivo en el cual se produce una reacción redox no espontánea suministrando energía eléctrica externa al sistema.

Función de estado.- Es una propiedad del sistema que sólo depende del estado inicial y final, y no de la forma en que el sistema pasa de un estado a otro. (Son aquellas propiedades macroscópicas cuyo valor determina o caracteriza el estado de un sistema).

Energía de enlace.- Es la energía puesta en juego cuando dos átomos en estado gaseoso se unen para formar un compuesto.

Base conjugada.- Según la teoría de Brønsted-Lowry cuando un ácido cede un protón la especie química resultante puede tener tendencia a capturar un protón comportándose como una base a la que se le da el nombre de base conjugada.

Potencial de Ionización.- Es la energía o potencial que se requiere para arrancar un electrón a un átomo neutro en estado gaseoso y formar el correspondiente catión también en estado gaseoso.

c) En la molécula de metano el átomo de carbono se encuentra unido a cuatro átomos de hidrógeno mediante cuatro enlaces covalentes sencillos C - H. Dicho átomo de carbono comparte un electrón con cada átomo de hidrógeno por lo cual se tienen cuatro pares de electrones alrededor de aquél. Se trata por tanto de una hibridación sp^3 , donde el átomo de carbono hace uso de un orbital s y tres p que se hibridarían formando cuatro orbitales híbridos sp^3 los cuales se solaparían con el orbital s de cada átomo de hidrógeno formándose cuatro enlaces de tipo $\sigma(sp^3 - s)$.

3.- a) **Formular** las siguientes especies químicas:

Trihidróxido de níquel (Hidróxido de níquel (III))
 Nitrato férrico (Trioxonitrato (V) de hierro (III))
 Etilmetil éter
 3-metilbutanal

Cloruro cálcico (Dicloruro de calcio)
 Ácido carbónico (Ácido trioxocarbónico (IV))
 3-etil-1-pentanol
 Ácido propanodioico

b) **Nombrar** las siguientes especies químicas:

Na_2O_2
 K_2SO_4
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$

Al_2O_3
 CoCl_3
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$
 $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Solución:

- a. $\text{Ni}(\text{OH})_3$ CaCl_2
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ H_2CO_3
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- b. Peróxido de sodio / dióxido de disodio $\text{Óxido de aluminio / Trióxido de dialuminio}$
 Sulfato potásico / Tetraoxosulfato (VI) de potasio $\text{Cloruro de cobalto (III) / Tricloruro de cobalto}$
 1,3-hexadieno 2-metilbutanal
 Etilamina Ácido 3-butenico

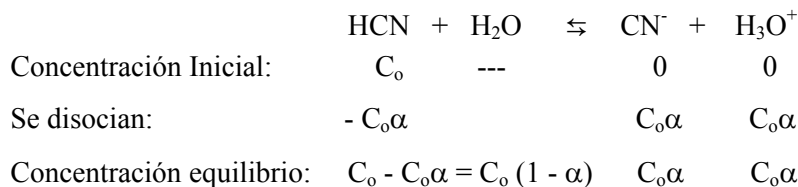
4.- a) Calcular el pH de una disolución 2,0 M de ácido cianhídrico (HCN). Nota: Despreciar los protones procedentes de la disociación del agua. (1,4 puntos)

b) Calcular el volumen necesario de NaOH 0,1 M necesario para neutralizar 25 ml de HCl 0,01 M (0,6 puntos)

Datos: $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$

Solución:

El equilibrio correspondiente a la disociación del ácido sería:



El valor de la constante de disociación viene dado por la expresión:

$$K_a = [\text{CN}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCN}] = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Sustituyendo en dicha expresión tenemos que: $4,9 \cdot 10^{-10} = c_0\alpha \cdot c_0\alpha / c_0(1 - \alpha) = c_0\alpha^2 / (1 - \alpha)$

Al ser el valor de $K_a \llllll 1$, podemos hacer la aproximación de que $1 - \alpha = 1$, con lo cual nos quedaría que:

$$4,9 \cdot 10^{-10} = C_0\alpha^2, \text{ donde sustituyendo valores: } 4,9 \cdot 10^{-10} = 2\alpha^2$$

luego nos quedaría que: $\alpha = 1,56 \cdot 10^{-5}$.

a) Para calcular el pH tenemos que:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ y como } [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha = 2 \times 1,56 \cdot 10^{-5} = 3,13 \cdot 10^{-5}$$

De donde: $\text{pH} = -\log 3,13 \cdot 10^{-5} = 4,5$.

- b) Teniendo en cuenta que en el proceso de neutralización ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) se cumple que:

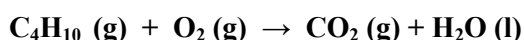
El número de moles de ácido (HCl) = El número de moles de base (NaOH), podemos escribir

$$M_{\text{ácido}} V_{\text{ácido}} = M_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

De donde:

$$0,01 \times 25 = 0,1 \times V_{\text{base}}, \text{ por lo tanto } V_{\text{base}} = 2,5 \text{ ml}$$

- 5.- a) Un hidrocarburo gaseoso contenido en un matraz de 500 ml en condiciones normales pesa 0,671 gramos. Si contiene un 80% de carbono, ¿cuál es su fórmula empírica y molecular?
b) ¿Qué volumen de oxígeno en condiciones normales es necesario para quemar 1 Kg de butano (C_4H_{10})?



Datos: $M \text{ at.}(\text{C}) = 12 \text{ uma}$; $M \text{ at.}(\text{H}) = 1 \text{ uma}$

Solución:

- a) Se trata de un hidrocarburo, es decir, un compuesto constituido por carbono e hidrógeno, concretamente un 80% de carbono y el resto, un 20%, lo será de hidrógeno.

Procedemos primero al cálculo de la fórmula empírica a partir de los porcentajes de cada elemento, los cuales dividimos por sus correspondientes masas molares, hallando así los moles de cada elemento y la proporción relativa en que lo hacen:

$$80 \text{ g} / 12 \text{ g/mol} = 6,67 \text{ moles de carbono}$$

$$20 \text{ g} / 1 \text{ g/mol} = 20 \text{ moles de hidrógeno}$$

La relación entre los átomos es igual a la relación molar, por tanto:

$$\text{átomos de H} / \text{átomos de C} = n (\text{H}) / n (\text{C}) = 20 / 6,67.$$

Para trabajar con números enteros, dividimos ambos valores por la cantidad menor, de esta manera tendríamos:

$$\text{Átomos de carbono: } 6,67/6,67 = 1$$

$$\text{Átomos de hidrógeno: } 20/6,67 = 3$$

Por tanto la fórmula empírica será CH_3 .

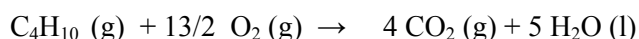
Para determinar su fórmula molecular, debemos conocer la masa molecular del compuesto, así a partir de los datos y de las condiciones que nos indican, y haciendo uso de la expresión:

$$P V = n R T$$

Sustituyendo tenemos: $1 \times 0,5 = 0,671/\text{MM} \times 0,082 \times 298$, por tanto $\text{MM} = 32,79$.

Conocida la masa molecular, sabemos que la fórmula molecular vendría dada por $(\text{CH}_3)_n = 32,79$, por tanto $n = 1,93 \approx 2$, será C_2H_6

- b) Primero ajustamos la reacción de combustión:



Seguidamente calculamos el nº de moles contenidos en 1 Kg de butano:

$$1 \text{ mol de butano} / 58 \text{ g de butano} = x \text{ moles de butano} / 1000 \text{ g de butano}$$

$$x = 17,24 \text{ moles de butano}$$

Según la ecuación estequiométrica para quemar 1 mol de butano se requieren $13/2$ moles de oxígeno. Por tanto, para quemar los 17,24 moles de butano harán falta:

$$1 \text{ mol de } C_4H_{10} / 13/2 \text{ moles de } O_2 = 17,24 \text{ moles } C_4H_{10} / x \text{ moles de } O_2 \text{ de donde}$$

$$x = 112,06 \text{ moles de } O_2$$

Si tenemos en cuenta que en condiciones normales 1 mol de cualquier gas ocupa un volumen de 22,4 litros, tendremos que:

$$\text{Volumen de } O_2 \text{ en C.N.} = 112,06 \text{ moles} \times 22,4 \text{ litros/mol} = 2510 \text{ litros.}$$

PROPUESTA II.

- 1.- a) Cada configuración electrónica correcta 0,2 puntos.
b) Cada grupo correcto 0,1 puntos.
Cada periodo correcto 0,1 puntos.
c) Identifica de forma razonada el de mayor afinidad electrónica..... 0,5 puntos.
d) Tipo de enlace razonado 0,5 puntos.
Fórmula del compuesto 0,2 puntos.
- 2.- Apartado a)..... 0,4 puntos.
Apartado b) cada definición 0,2 puntos.
Apartado c) 0,6 puntos.
- 3.- Cada especie correcta 0,125 puntos.
- 4.- Apartado a) 1,4 puntos.
Apartado b) 0,6 puntos.
- 5.- Apartado a) 1,0 puntos.
Apartado b)..... 1,0 puntos.