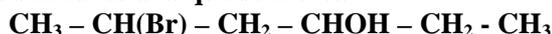


Se ha de elegir UNA de las dos PROPUESTAS presentadas.
 Cada propuesta consta de cinco preguntas.
 Cada pregunta será calificada con un máximo de dos puntos.
 El tiempo disponible para la realización de la prueba es de 1,5 horas.

PROPUESTA I

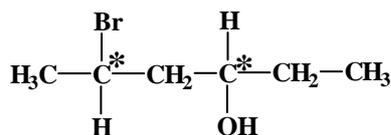
1.- Las algas rojas se han especializado en elaborar compuestos halogenados como sistema defensivo para evitar ser comidas, con estructuras similares a la que se indica:



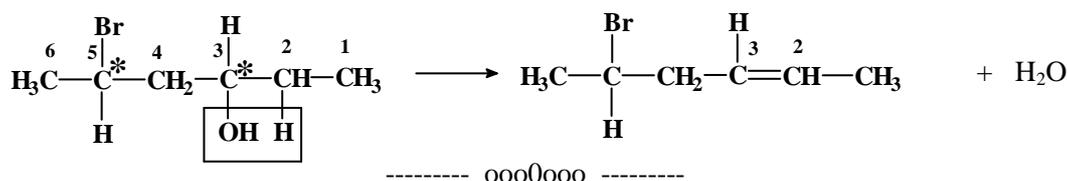
- Indica si dicho compuesto posee carbonos quirales. Señalarlos con (*). (0,4 puntos).
- Indica las hibridaciones de los carbonos C-3 y C-5 razonando la respuesta (0,8 puntos).
- Si ese compuesto por reacción da lugar a la formación de un doble enlace entre los carbonos C-2 y C-3, más una molécula de H₂O, ¿de qué tipo de reacción se trataría?. Escribir la reacción. (0,8 puntos).

Solución.

- El compuesto indicado (*5-Bromo-hexan-3-ol*) presenta dos carbonos quirales, concretamente el C-5 y el C-3 ya que en ambos casos dicho átomo de carbono se encuentra unidos 4 átomos o grupos de átomos diferentes.



- Los dos átomos de carbono presentan cuatro enlaces (es decir, cuatro pares de electrones enlazantes) si tenemos en cuenta que cada orbital solo puede albergar un par de electrones, el átomo de carbono deberá disponer de cuatro orbitales para alojar dichos electrones, en consecuencia, la hibridación que debe presentar tanto el C-5 como el C-3 es un hibridación tetraédrica sp^3 .
- Si el compuesto *pierde* una molécula de agua con formación de un doble enlace esto nos indica que se trata de una **reacción de eliminación** (sería una **reacción de deshidratación** que es un caso particular de reacción de eliminación). Para escribir la reacción hemos de tener en cuenta que al perder H₂O se produce la formación de un doble enlace por la pérdida de un átomo de H en un carbono (C-2) y de un grupo OH en otro átomo de carbono (C-3). La reacción sería pues:

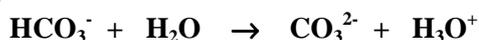


2.- a) Haciendo uso de la teoría de Brönsted-Lowry clasificar, justificando la respuesta, el carácter ácido o básico de las siguientes especies: a₁) HCO₃⁻; a₂) NO₂⁻; a₃) NH₄⁺. (1,2 puntos).

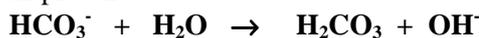
b) Justificar el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas que resultan de la hidrólisis de las siguientes sales: b₁) CH₃ - COONH₄; b₂) KNO₃. (0,8 puntos).

Solución.

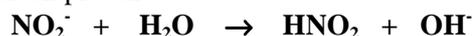
- Se entiende por ácido de Brönsted-Lowry aquella especie química que cede un protón a una base, mientras que base de Brönsted-Lowry es aquella especie química que acepta un protón de un ácido. En nuestro caso, el ión bicarbonato (*Hidrogenotrioxocarbonato (IV)*) puede ceder un protón comportándose como un **ácido de Brönsted-Lowry**:



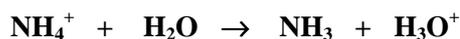
Pero teniendo en cuenta que posee una carga negativa también puede comportar como una **base de Brönsted-Lowry** aceptando un protón:



El ión nitrito (*ión dioxonitrato (III)*) se comportará como una *base de Brønsted-Lowry* ya que tiene tendencia a aceptar un protón:



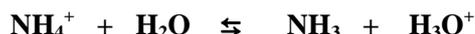
El ión amonio se comportará como un *ácido de Brønsted-Lowry* puesto que tiene tendencia a ceder un protón:



- b) La disolución acuosa que resulta de la hidrólisis del *acetato de amonio* determina la presencia en disolución de los iones $\text{H}_3\text{C} - \text{COO}^-$ (*ión acetato*) y NH_4^+ (*ión amonio*). El ión acetato proviene de un ácido débil como es el ácido acético y por lo tanto se comporta como una *base conjugada* fuerte capaz de reaccionar con el agua:



Por otro lado, el ión amonio proviene de una base débil como es el amoníaco y se comportará como un *ácido conjugado* fuerte capaz de reaccionar con el agua:

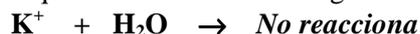


En consecuencia el carácter ácido, básico ó neutro de la disolución dependerá del grado de hidrólisis que experimente cada ion, que vendrá dado por los valores de las respectivas K_a y K_b .

En el caso del *nitrato potásico* la disolución acuosa que resulta de la hidrólisis estar constituida por los iones NO_3^- (*ión nitrato*) y K^+ (*ión potasio*). El ión nitrato proviene de un ácido muy fuerte como es el ácido nítrico y por lo tanto se comportará como *una base conjugada muy débil* incapaz de reaccionar con el agua:



El ión potasio a su vez proviene de una base muy fuerte como el KOH por lo cual se comportará como un *ácido conjugado muy débil* que no reacciona con el agua:



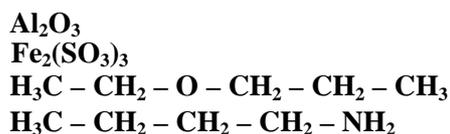
Por lo tanto, la disolución acuosa de esta sal tendrá carácter *neutro*.

----- 0000000 -----

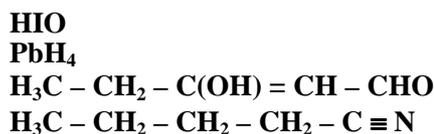
3.- a) Formular las siguientes especies químicas: (0,125 puntos c/u)

Óxido de aluminio [(Óxido de aluminio (III))]
Sulfito férrico [(Trioxosulfato (IV) de hierro (III))]
Etoxi propano (etil propil éter)
Butanamina (Butilamina)

Solución.



Ácido hipoyodoso [(monoxoyodato (I) de hidrógeno)]
Hidruro plumbico [(Hidruro de plomo (IV))]
3-Hidroxipent-2-enal (3 hidroxí-2-pental)
Pentanitrilo



b) Nombrar (de una sola forma), las siguientes especies químicas: (0,125 puntos c/u)

Na_2S
 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH} = \text{CH}_2$
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Solución.

Sulfuro de sodio (Monosulfuro de disodio)
Perclorato cálcico (Tetraoxoclorato (VII) de calcio.)

3-cloro-1-buteno (3-clorobut-1-eno)
Propanoato de etilo

Fe_2O_3
 NiH_3
 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Óxido férrico (Óxido de hierro (III)) (Trióxido de dihierro).
Hidruro níquelico (Hidruro de níquel (III)) (Trihidruro de níquel).

4-pentin-2-ona (Pent-4-in-2-ona).
Ácido 3-metilpentanoico.

----- 0000000 -----

4.- A 473 K y 2 atm de presión el PCl_5 se disocia en un 50 % según la reacción:



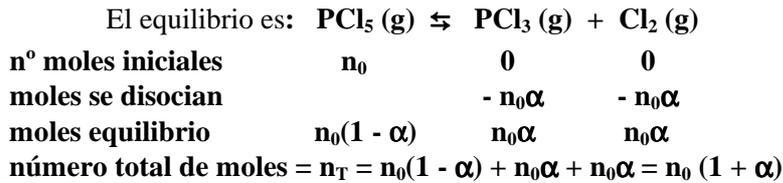
Se pide:

- Calcular las presiones parciales de cada gas en el equilibrio. (0,9 puntos).
- Calcular los valores de K_p y K_c . (0,8 puntos).
- Justifica cómo influiría en el grado de disociación un aumento de presión. (0,3 puntos).

Datos: $R = 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Solución.

- a) Si nos indican que la disociación en las condiciones indicadas es del 50% el grado de disolución de dicho compuesto será, $\alpha = 0,5$. Conocido el grado de disociación podemos calcular las presiones parciales, para lo cual tendremos que calcular las fracciones molares de cada una de las especies:



Las presiones parciales de las especies presentes en el equilibrio se obtienen haciendo uso de la expresión de $P_{\text{parcial}} = \chi_i \cdot P_T$. Aplicándolo a cada una de las especies presentes tendremos:

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_T = \frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot 2 = \frac{0,5}{1,5} \times 2 = 0,667 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_T = \frac{1-\alpha}{(1+\alpha)} \cdot 2 = \frac{0,5}{1,5} \times 2 = 0,667 \text{ atm}$$

- b) Conocidas las presiones parciales podremos calcular el valor de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_T \cdot \frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_T}{\frac{1-\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P_T} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} \cdot P_T$$

$$K_p = \frac{(0,5)^2}{1 - (0,5)^2} \times 2 = 0,667$$

Para el cálculo de la K_c hacemos uso de la expresión: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, de donde tenemos que:
 $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$, sustituyendo, $K_c = 0,667 \cdot (0,082 \times 473)^{-1} = 0,0172$

- c) Un aumento de la presión desplazaría el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, es decir, hacia los reactivos (según Le Chatelier). Esto significa que habrá menos moléculas de PCl_5 disociadas y por lo tanto, el grado de disociación (α) habrá disminuido.

----- ooo0ooo -----

5.- Las plantas verdes mediante el proceso de la fotosíntesis sintetizan hidratos de carbonos necesarios para su desarrollo como la glucosa según la siguiente reacción.



Se pide:

- Calcular haciendo uso de la ley de Hess la entalpía de formación de la glucosa, razonando si la reacción es exotérmica o endotérmica. (1,3 puntos).
- Calcular la energía que se necesita para obtener 5 g de glucosa (0,7 puntos).

Datos: $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$.

$\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,5 \text{ kJ/mol}$.

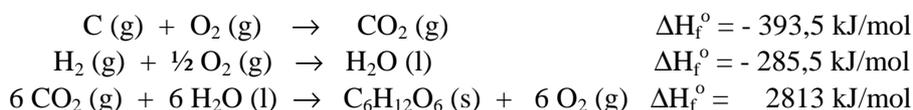
Masa atómica (C) = 12; Masa atómica (O) = 16; Masa atómica (H) = 1

Solución.

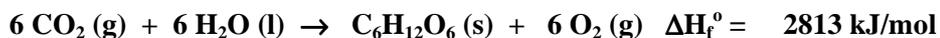
- a) La entalpía de formación de la glucosa vendría dada por la reacción de formación del dicho compuesto a partir de sus elementos en sus estados fundamentales:



Para obtener dicha reacción hacemos uso de las entalpías de formación del $\text{CO}_2(\text{g})$ y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ así como de la entalpía de fotosíntesis de la celulosa:



Para el cálculo de la entalpía de formación habrá que multiplicar la primera ecuación por 6 y la segunda ecuación también por seis:



Sumando las tres ecuaciones obtenemos la ecuación de formación indicada y el valor de la entalpía es:

$$\Delta H_f^\circ = - 1261 \text{ kJ/mol}$$

Es decir, se trata de una *reacción exotérmica*.

- b) Según el proceso de la fotosíntesis la cantidad de glucosa que se necesita para obtener 5 g de glucosa sería:

$$\frac{180 \text{ g de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2813 \text{ kJ}} = \frac{5 \text{ g de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{x \text{ kJ}} \quad \text{de donde } x = 78,14 \text{ kJ}$$

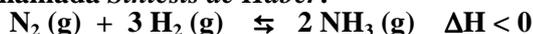
Si hacemos el cálculo a partir de la entalpía de formación tendremos que:

$$\frac{180 \text{ g de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{- 1261 \text{ kJ}} = \frac{5 \text{ g de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{x \text{ kJ}} \quad \text{de donde } x = - 35,028 \text{ kJ}$$

----- 0000000 -----

PROPUESTA II

1.- El amoníaco constituye la materia prima para la industria de los fertilizantes nitrogenados, obteniéndose industrialmente mediante la llamada *Síntesis de Haber*:



- Se pide: a) ¿Cómo influiría en el equilibrio un aumento de la temperatura?. (0,5 puntos)
b) Si aumentamos la presión ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio?. (0,5 puntos).
c) ¿Cuáles serían las condiciones de presión y temperatura que favorecen la producción de NH_3 ?. (0,5 puntos).
d) Si $\Delta S < 0$ ¿sería espontánea la reacción?. Razonarlo (0,5 puntos).

Solución.

- a) Si tenemos en cuenta que la reacción es exotérmica y que un aumento de la temperatura desplazaría el equilibrio siempre en el sentido endotérmico (con objeto de consumir el aumento de temperatura), por lo tanto el equilibrio se desplazará hacia la formación de los reactivos (proceso endotérmico), es decir hacia la izquierda.
- b) Un aumento de la presión desplaza en equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, como hay menor número de moles gaseosos en los productos 2 moles, el equilibrio se desplazará hacia la derecha.
- c) Como hemos señalado anteriormente un aumento de presión desplaza el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, es decir hacia la derecha (formación de NH_3), mientras que una disminución de temperatura favorece el proceso exotérmico (al disminuir la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido de compensar esa disminución desprendiendo más calor), es decir hacia la derecha (formación de NH_3). Por tanto presiones altas y temperaturas bajas favorecen la formación de NH_3 .
- d) El criterio de espontaneidad de una reacción viene dado por el valor de la energía libre de Gibbs, cuya relación con la entalpía y la entropía viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Dado que la reacción es exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) y que tiene lugar con una disminución de la entropía ($\Delta S^\circ < 0$), en consecuencia en la ecuación anterior tenemos que el primer término es negativo y mientras que el otro término que viene dado por $T \Delta S^\circ$ será positivo pues $\Delta S^\circ < 0$, podemos decir que la reacción será espontánea solamente cuando el término entálpico sea mayor en valor absoluto que el término entrópico, es decir, solo será espontánea cuando $|\Delta H^\circ| > |T \Delta S^\circ|$, lo que sucederá a bajas temperaturas.

2.- Dados los elementos A (Z=20) y B (Z=35). Responder a las siguientes cuestiones:

- a) Indicar las configuraciones electrónicas de dichos elementos. (0,4 puntos).
b) Indicar a qué grupo y periodo pertenecen. (0,4 puntos).
c) ¿Cuál de ellos tendrá mayor potencial de ionización?. Razonar la respuesta. (0,5 puntos).
d) 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) A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
- b) A: Calcio, Ca, grupo II A pues tiene 2 electrones en la capa más externa ($4s^2$) alcalinotérreos, 4º periodo
B: Bromo, Br, grupo VII A o 17 pues tiene 7 electrones en la capa más externa ($4s^2 4p^5$) por todo ello pertenece a los halógenos, 4º periodo
- c) Si tenemos en cuenta que el potencial de ionización se define como la energía mínima para arrancar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental, transformándolo en un ion positivo, éstas serán cada vez mayores a medida que nos desplazamos hacia la derecha puesto que aumenta el valor de la carga nuclear, se requerirá menos energía para arrancar el electrón al calcio que al bromo, es decir, el bromo tiene mayor

potencial de ionización, será más difícil arrancar ese electrón, pues le es más fácil ganar un electrón para adquirir la configuración estable de gas noble

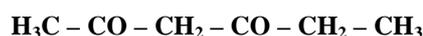
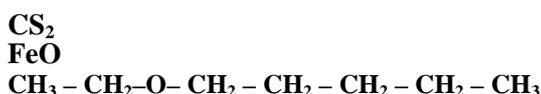
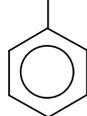
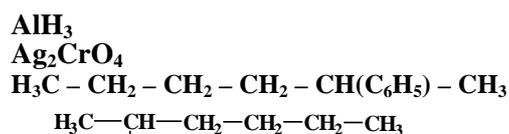
- d) El enlace será un enlace iónico, pues el elemento **A** cede dos electrones a dos átomos del elemento **B** para adquirir la configuración estable de gas noble, y a cada átomo del elemento **B** le faltará un electrón para adquirir esa configuración de gas noble. La fórmula será **AB₂**.

3.- a) **Formular** las siguientes especies químicas: (0,125 puntos c/u)

Hidruro de Aluminio (Trihidruro de Aluminio)
Cromato de plata [Tetraoxocromato (VI) de plata]
2-Fenilhexano
2,4-Hexanodiona (Hexano-2,4-diona)

Sulfuro de carbono (IV) (Disulfuro de carbono)
Óxido ferroso [Óxido de hierro (II)]
Etil pentil éter
N,N-Dimetilpentanamida

Solución.



b) **Nombrar** (de una sola forma), las siguientes especies químicas: (0,125 puntos c/u)

BaO₂
HClO
H₃C - CH(CH₃) - CO - CH₃
H₃C - CH₂ - CH(NH₂) - CH₂ - COOH

KMnO₄
NiCl₂
H₃C - CH₂ - CH = CH - CH₂ - C ≡ CH
H₂C = CH - CH₂ - CH(OH) - CH₃

Solución.

Peróxido de bario, Dióxido de barrio
Ácido Hipocloroso, Acido monooxoclorico (I), Monooxoclorato (I) de hidrógeno
3-metil 2 butanona (3 metilbutan-2-ona)
Acido 3 amino pentanoico
Permanganato potásico, tetraoxomanganato (VII) de potasio,
Cloruro níqueloso, dicloruro de níquel
4-hepten-1-ino (Hept-4-en-1-ino)
Pent-4-en-2-ol (4-penten-2-ol).

4.- a) Calcular el pH de una disolución de NaOH 0,1 M. (0,7 puntos).

b) Si a 100 mL de NaOH 0,1 M le añadimos agua de forma que el volumen sea 10 veces mayor ¿Cuál será el pH de la disolución?. (0,8 puntos).

c) ¿Qué cantidad de HCl 0,5 M hará falta para neutralizar 100 mL de NaOH 0,1 M?.(0,5 pts)

Solución.

- a) El NaOH es un base muy fuerte, por lo tanto, en disolución se encuentra totalmente disociada:



La concentración de iones OH⁻ presentes en la disolución como proceden de la disociación del NaOH será igual a la concentración de NaOH, es decir: [OH⁻] = 0,1 M. Entonces el valor del será pOH: -log [OH⁻] = 1:

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 13$$

- b) Si se añade agua hasta que el volumen sea 10 veces mayor tendremos que:

$$V = 10 V_{in} = 10 \times 100 = 1000 \text{ mL}$$

Calculamos el número de moles de soluto (NaOH) que será:

$$n^\circ \text{ moles} = M_i \times V_i = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ moles de NaOH}$$

La nueva concentración será entonces:

$$M = 0,01/1 = 0,01 \text{ M}$$

La concentración de los iones OH⁻ sería ahora 0,01 M y por lo tanto el nuevo valor del pOH: -log [OH⁻] = 2, por lo que el pH es:

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 12$$

c) Para calcular el volumen de HCl necesario para neutralizar los 100 mL de NaOH 0,1 M tendremos que:

Volumen x concentración = volumen x concentración

$$V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{HCl}} \times 0,5 = 100 \times 0,1, \text{ de donde } V_{\text{HCl}} = \mathbf{20 \text{ ml}}$$

5.- Dada la siguiente reacción:



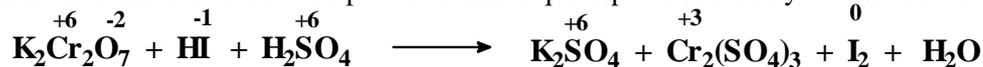
Se pide:

- Ajustarla por el método del ión-electrón, indicando las semirreacciones. (0,9 puntos).
- Si se construye una pila con los compuestos que intervienen en la reacción, indicar cuál es la semirreacción que tiene lugar en el ánodo y cuál en el cátodo. Escribir la notación de la pila. (0,7 puntos).
- Calcular el potencial normal estándar de la pila formada. (0,4 puntos).

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

$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

- Veamos los número de oxidación para determinar que especie se oxida y cual se reduce:



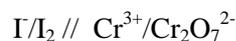
Las semirreacciones serían:



Multiplicamos la segunda reacción por 3 y nos queda:



- En el **ánodo** tiene lugar la **oxidación**: $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$
En el **cátodo** tiene lugar la **reducción**: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$



- El potencial normal estándar de la pila formada sería:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,33 - 0,54 = \mathbf{0,79 \text{ V}}$$

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

CURSO 2006-2007 - CONVOCATORIA:

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

PROPUESTA I.

- 1.- a) Si señala correctamente cuáles son los carbonos quirales 0,4 puntos.
b) Razonamiento correcto de las hibridaciones 0,8 puntos.
c) Escribir la reacción e indicar a que tipo pertenece. 0,8 puntos.
- 2.- a) Cada apartado correcto 0,4 puntos.
En el caso del HCO_3^- tiene que indicar que puede ser tanto ácido como
Como base con un valor de 0,2 puntos en cada caso.
b) Cada sal bien razonada vale 0,4 puntos 0,8 puntos.
- 3.- Cada especie correcta 0,125 puntos.
- 4.- a) Cálculo de cada una de las presiones parciales 0,3 puntos.
b) Cálculo de K_c y K_p correcto 0,4 puntos cada uno 0,8 puntos.
c) Justificación de la influencia de la presión en el grado de disociación... 0,3 puntos
- 5.- a) Cálculo correcto de la entalpía según la ley de Hess 1,0 puntos
Si no aplica la ley de Hess pero hace el cálculo correctamente 0,5 puntos
Justificación del signo de la entalpía 0,3 puntos
b) Cálculo correcto 0,7 puntos.

----- 0000000 -----

PROPUESTA II.

- 1.- Cada apartado correcto y bien razonado 0,5 puntos
- 2.- 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 potencial de ionización 0,5 puntos.
d) Tipo de enlace razonado 0,5 puntos.
 Fórmula del compuesto 0,2 puntos.
- 3.- Cada especie correcta 0,125 puntos.
- 4.- Apartado a) 0,7 puntos.
 Apartado b) 0,8 puntos.
 Apartado c) 0,5 puntos.
- 5.- Apartado a) 0,9 puntos.
 Apartado b)..... 0,7 puntos.
 Apartado c)..... 0,4 puntos.

----- 0000000 -----