

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.- Para la reacción: $A + B \rightarrow C + D$, la ecuación de la velocidad determinada experimentalmente es, $V = k [A] [B]$. Se pide, responder de forma razonada a las siguientes cuestiones:
- ¿Cuál es el orden de la reacción?
 - Si el valor de $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ ¿la reacción será espontánea?
 - ¿Se trata de una reacción exotérmica?
 - Si se añade un catalizador ¿variarán los valores de ΔH e ΔG ? (0,5 puntos c/u).

Solución.

- a) El orden de una reacción viene dado por la suma de los exponentes de las concentraciones de los reactivos que intervienen en la ecuación de la velocidad: $v = k [A]^m [B]^n$, en consecuencia el orden de la reacción sería: Orden de reacción = $m + n$, en nuestro caso la ecuación de la velocidad es, $v = k [A][B]$, es decir, el orden de la reacción es: **orden reacción = 1 + 1 = 2**.
- b) La espontaneidad de una reacción viene dado por la variación de la energía libre, ΔG , que esta relacionada con la variación de la entalpía y con la variación de entropía por la ecuación:

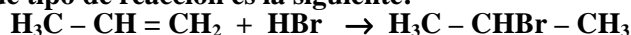
$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

Si la variación de entalpía es menor que cero, el término entálpico será negativo y por otro lado la variación de entropía al ser mayor que cero, pero estar multiplicado por el signo negativo determina que el término entrópico sea también negativo, por todo ello $\Delta G < 0$, es decir, **la reacción será espontánea**.

- c) Al ser la variación de entalpía menor que cero significa que el sistema desprende calor hacia es exterior, por lo tanto **la reacción será exotérmica**.
- d) La adición de un catalizador modificaría la velocidad de reacción pero no afectará a los valores de los términos energéticos.

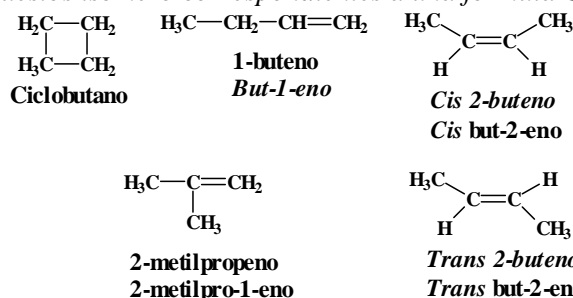
----- 0000000 -----

- 2.-a) Escribir todos los isómeros posibles del compuesto de fórmula molecular C_4H_8 . (0,5 puntos c/u).
- b) Indicar si el compuesto 2-clorobutano presenta isomería óptica o geométrica.
- c) Indicar qué tipo de isomería presenta el 2,3-dibromo-2-buteno (2,3-dibromobut-2-eno).
- d) Indicar qué tipo de reacción es la siguiente:

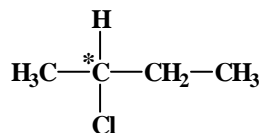


Solución.

- a) Los posibles compuestos isómero correspondientes a una fórmula C_4H_8 son:

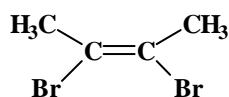


b) La fórmula del compuesto **2-clorobutano** es: $H_3C - CH(Cl) - CH_2 - CH_3$

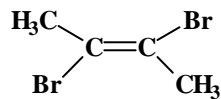


El compuesto presenta un átomo de carbono quiral (señalado por *), es decir, un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes, por ello podemos decir que presenta **isomería óptica**.

c) El compuesto **2,3-dibromo-2-buteno** tiene por fórmula: $H_3C - C(Br) = C(Br) - CH_3$ presenta un doble enlace que impide la rotación, en consecuencia presenta **isomería geométrica**.



Isómero Cis



Isómero Trans

d) La reacción indicada implica la unión de los átomos de la molécula de HBr a un doble enlace, es decir, se trata de una **reacción de adición**.

----- 0000000 -----

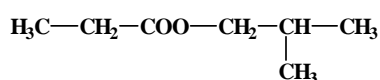
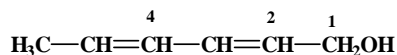
3.- a) **Formular** las siguientes especies químicas: (0,125 puntos c/u)

Ácido fosfórico [(Tetraoxofosfato (V) de hidrógeno)]
Permanganato potásico [(Tetraoxomanganato (VII) de potasio)]

2,4-Hexadienol (Hexa-2,4-dien-1-ol)

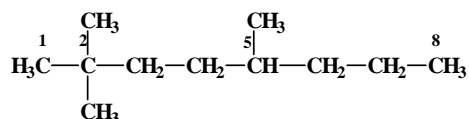
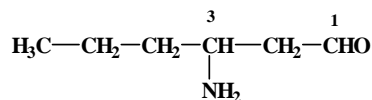
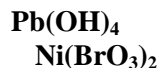
Propanoato de 2-metilpropilo

Solución.



Hidróxido plúmbico [Hidróxido de plomo (IV)]
Bromato níqueloso [(Trioxobromato (V) de níquel (II))]

3-aminohexanal
2,2,5-trimetiloctano



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

$Cu(NO_3)_2$

$K_2Cr_2O_7$

$H_3C - C \equiv C - CH = CH - CH_2Cl$

$H_3C - CH(CH_3) - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$

Solución.

Nitrato cúprico-Trioxonitrato (V) de cobre (II)

Dicromato potásico-Heptaoxidocromato(VI) de potasio

6-Cloro-4-hepten-2-ino [6-Clorohept-4-en-2-ino]

5-metil-3-hexanona [5-metilhexa-3-ona]

H_3AsO_4

Na_2O_2

$H_3C - CH_2 - CH(Cl) - CH_2 - COOH$

$H_3C - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_3$

Ácido arsénico-Tetraoxoarseniato (V) de hidrógeno.

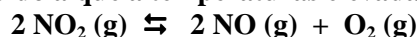
Peróxido de sodio-Dióxido de disodio.

Ácido 3-cloropentanoico.

N-Etil propilamina.

----- 0000000 -----

4.- El dióxido de nitrógeno es un compuesto que contribuye a la formación del smog fotoquímico en lo procesos de contaminación urbana debido a que a temperaturas elevadas se descompone según la reacción:



Si en un recipiente de 2 L se introduce NO_2 a $25^\circ C$ y 21,1 atm de presión y se calienta hasta $300^\circ C$ (a volumen constante) se observa que la presión una vez que se alcanza el equilibrio es de 50 atm. Calcular a $300^\circ C$:

a) El grado de disociación del dióxido de nitrógeno. (1,2 puntos)

b) El valor de K_c y K_p . (0,8 puntos).

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$.

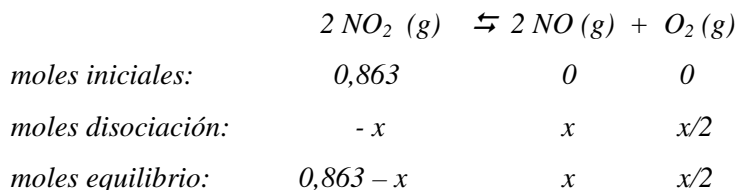
Solución.

Apartado a)

Conocidas las condiciones iniciales (presión, temperatura, volumen) podemos conocer el número de moles o la concentración haciendo uso de la ecuación de los gases ideales.

$$[\text{NO}_2]_{\text{inicial}} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{inicial}}}{RT} = \frac{21,1 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K} \times 298 \text{ K}} = 0,863 \text{ mol/L}$$

Si llamamos x a la concentración de NO_2 que se disocia y escribimos el equilibrio tendremos que:



El número total de moles en el equilibrio será:

$$n_{\text{total}} = 0,853 - x + x + x/2$$

Como conocemos la presión en el equilibrio, la temperatura del equilibrio (300 °C) y el volumen, aplicamos la ecuación de los gases ideales y podremos calcular el número de moles en el equilibrio.

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} \cdot R \cdot T}{V} = \text{Conc.} \cdot R \cdot T = (0,863 - x + x + x/2) \cdot 0,082 \cdot 573$$

Sustituyendo valores tenemos: $50 \text{ atm} = (0,863 + x/2) \cdot 0,082 \cdot 573$, de donde $x = 0,402 \text{ mol/L}$.

Conocidos las cantidades iniciales y en equilibrio tenemos el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{0,402 \text{ moles disociados}}{0,863 \text{ moles iniciales}} = 0,466 \text{ (46,6 \%)}$$

Apartado b).

Sustituyendo los valores obtenidos en la ecuación de equilibrio tendremos que:

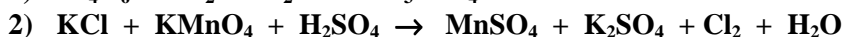
$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,402)^2 \cdot (0,201)}{(0,461)^2} = 0,153$$

El valor de K_p vendrá por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0,153 \times [0,082 \times 573]^1 = 7,10.$$

----- ooo0ooo -----

5.- Dadas las reacciones:



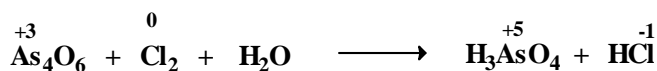
Se pide:

a) Indicar en cada caso cuáles son los agentes oxidantes y reductores (0,4 puntos).

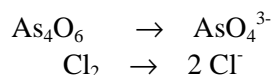
b) Ajustarlas por el método del ión-electrón (1,6 puntos).

Solución.

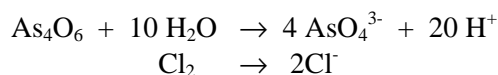
Apartado a). Los números de oxidación de los elementos que cambian su estado de oxidación son:



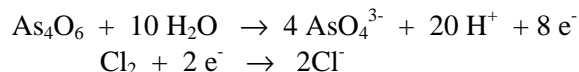
Los elementos que cambian su estado de oxidación son, el As y el Cl. Las correspondientes semirreacciones son



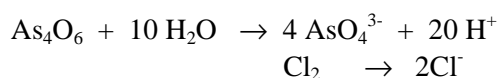
Ajustamos primero en masa:



Ajustamos las cargas:



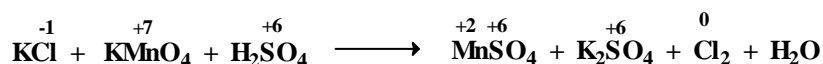
Multiplicando la segunda semirreacción por 4 y sumando nos queda:



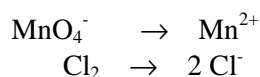
De donde resulta la ecuación ajustada:



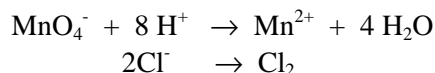
Apartado b) Los números de oxidación de los elementos que cambian su estado de oxidación son:



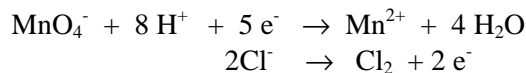
Los elementos que cambian su estado de oxidación son, el Mn y el Cl. Las correspondientes semirreacciones son



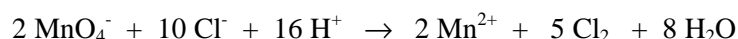
Ajustamos primero en masa:



Ajustamos las cargas:



Multiplicando la primera reacción por 2, la segunda por 5 y sumando nos queda:



Teniendo en cuenta en el balance las especies que no implicar cambio en su número de oxidación, resulta la siguiente ecuación ajustada:



----- ooo0ooo -----

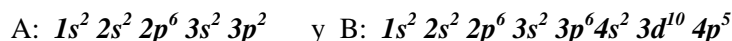
PROPUESTA II

1- Responder *razonando* las respuestas, a las siguientes cuestiones: (0,5 puntos c/u)

- ¿Qué tipo de enlace se formará entre el elemento A (Z=14) y el elemento B (Z=35)?
- Un disolución acuosa de la sal NH_4Cl ¿tendrá carácter ácido o básico?
- Si en una reacción química al añadir un catalizador disminuye su energía de activación ¿será más rápida o más lenta?
- Si la constante de equilibrio de la reacción: $2 \text{S} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ vale $K_c = 1.10^{129}$ ¿nos indicaría que el equilibrio está más desplazado hacia la izquierda?

Solución.

- a) Si tenemos en cuenta las configuraciones electrónicas de los elementos indicados tenemos que:

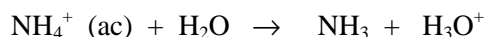


El elemento A tiene cuatro electrones en la capa de valencia (nivel más externo) por lo tanto para poder completar el octeto de gas noble tendrá tendencia a compartir cuatro electrones para así adquirir la configuración de gas noble. Por su parte el elemento B tiene siete electrones en la capa de valencia y su tendencia será entonces a capturar un electrón para así adquirir la configuración de gas noble. Por todo ello podemos concluir ambos elementos compartirán electrones por lo que el enlace entre los dos elementos será un *enlace covalente*.

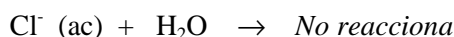
- b) La disolución acuosa de dicha sal dará lugar a los iones amonio, NH_4^+ y cloruro Cl^- :



El ión amonio procede de una base débil como es el amoníaco (NH_3) por lo tanto se trata de un ácido conjugado fuerte capaz de reaccionar con el agua:



Por su parte el ión cloruro procede de un ácido fuerte como es el ácido clorhídrico (HCl) por lo tanto se trata de una base conjugada débil que no reacciona con el agua:



Luego la disolución tendrá *carácter ácido*.

- c) En una reacción, cuanto menor sea la energía de activación (E_a) mayor será la velocidad de dicha reacción, por lo tanto el catalizador al disminuir la energía de activación determina que la reacción transcurra de *forma más rápida*.
- d) La expresión de la constante de equilibrio para la reacción indicada es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}$$

Si el valor de K_c es muy grande quiere decir que el numerador es mucho mayor que el denominador y por lo tanto la concentración de SO_3 sería mas grande que la de los reactivos por lo tanto la reacción esta desplazada hacia la derecha, hacia la formación de productos y *no hacia la izquierda*.

----- 0000000 -----

2.- Dados los pares (Cd^{2+}/Cd) y (Cu^{2+}/Cu). Si queremos construir una pila galvánica:

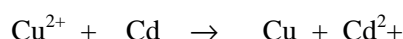
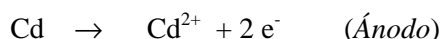
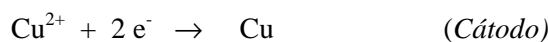
- a) ¿Cuál sería el ánodo y cuál el cátodo?. (0,8 punto)

- b) Escribir la reacción iónica y calcular el potencial de electrodo normal (ó estándar) de la pila (E°_{cel}). (1,2 punto).

Datos: $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

Solución.

- a) Teniendo en cuenta el valor del potencial estándar como $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ tenemos que la tendencia de los iones Cu^{2+} a reducirse a Cu es mayor que la de los iones Cd^{2+} a reducirse a Cd , por tanto podemos decir que el *electrodo de cobre* será el *cátodo*, lugar donde se produce la semirreacción de reducción y el *electrodo de cinc* será el *ánodo* donde se producirá la semirreacción de oxidación.
- b) La reacción iónica será pues:



$$E^{\circ}_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = 0,34 - (-0,40) = 0,74 \text{ V.}$$

----- ooo0ooo -----

3.- a) Formular las siguientes especies químicas: (0,125 p

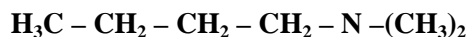
Perclorato ferroso [(Tetraoxoclorato (VII) de hierro (II)]

Óxido cobáltico [Óxido de cobalto (III)]

N,N-dimetilbutanamina

4-fenil-2-pentanol (4-fenilpentan-2-ol)

Solución.



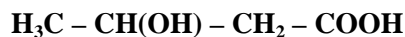
CH_3

Pentasulfuro de diarsénico [Sulfuro de arsénico (V)]

Ácido nítrico [(Dioxonitrato (III) de hidrógeno)]

Ácido 3-hidroxi-butanoico

N-etil pentanamida



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

HBrO_4

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$

Solución.

Cl_2O_3

NH_3

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

$\text{H}_3\text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

Ácido perbrómico-Tetroxobromato (VII) de hidrógeno

Trióxido de dicloro-óxido cloroso

Fostato cálcico- Tetraoxofosfato (V) de calcio

Amoníaco-Trihidruro de nitrógeno.

Hepta-3-en-1,6-diino (3-Hepten-1,6-diino)

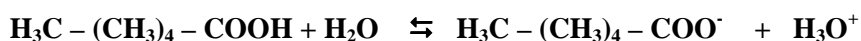
Etóxipropano

3-Metilbutanonitrilo.

4-Hidroxipentanal.

----- ooo0ooo -----

4.- El *ácido caproico* (ácido hexanoico) $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$, es un ácido monoprótico que como producto natural se emplea en la fabricación de aromas artificiales. Se prepara una disolución disolviendo 0,14 moles de dicho ácido en agua hasta un volumen de 1,5 L. Si sabemos que la concentración de iones hidronio (H_3O^+) es de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



Calcular:

- a) El valor de K_a para el ácido caproico. (1,2 puntos).

b) El pH y el grado de disociación. (0,8 puntos).

Solución.

Apartado a) Procedemos al cálculo de la concentración inicial del ácido caproico:

$$M = 0,14 \text{ mol}/1,5 \text{ L} = 0,093 \text{ mol/L}$$

Si llamamos x (mol/L) a la concentración de ácido caproico que se disocia tendremos:

| | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Ac.CapH | + H₂O | ⇌ | Ac. Cap⁻ | + H₃O⁺ |
| Concentraciones iniciales | 0,093 | --- | | 0 | 0 |
| Cantidad que se disocia: | - x | | | + x | + x |
| Concentración equilibrio: | $0,093 - x$ | | | x | x |

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{Ac. Cap}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac. CapH}]}$$

Como conocemos el valor de la concentración de los iones hidronio que será igual a x , sustituimos en la expresión anterior y tendremos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,10 \cdot 10^{-3}$, por lo cual el valor de la constante será:

$$K_a = \frac{(1,1 \cdot 10^{-3})^2}{0,093 - 1,1 \cdot 10^{-3}} = 1,32 \cdot 10^{-5}$$

Apartado b)

El valor del pH viene dado por la expresión: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, sustituyendo valores tendremos que:

$$\text{pH} = -\log [1,1 \cdot 10^{-3}], \text{ es decir, } \text{pH} = 2,96$$

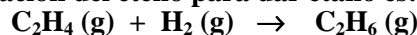
El grado de disociación (α) viene dado por la expresión:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{n}{n_0} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{0,093} = 0,012$$

En tanto por ciento sería un 12 % de disociación.

----- ooo0ooo -----

5.- La reacción de hidrogenación del eteno para dar etano es:



Se pide:

- a) Calcular a partir de las entalpías de combustión del eteno y de etano y de la entalpía de formación del agua, la entalpía de la reacción de hidrogenación, haciendo uso de la Ley de Hess. (1,2 puntos).
- b) Calcular la cantidad de calor que acompaña a la reacción de hidrogenación cuando se consumen 11,3 litros de H_2 a 1 atm de presión y 0°C . (0,8 puntos)

Datos: $\Delta H^\circ_{\text{Combustión}} (\text{C}_2\text{H}_4) = - 1.386,1 \text{ kJ/mol}$.

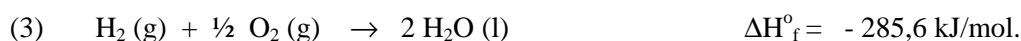
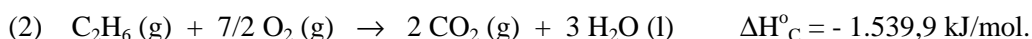
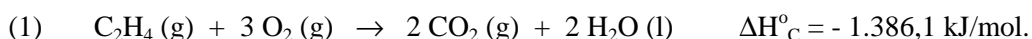
$\Delta H^\circ_{\text{Combustión}} (\text{C}_2\text{H}_6) = - 1.539,9 \text{ kJ/mol}$.

$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = - 285,6 \text{ kJ/mol}$.

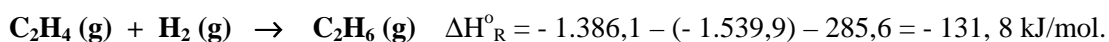
$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$.

Solución.

Apartado a) Haciendo uso de la ley de Hess las ecuaciones que se requieren son:



Cambiando el sentido de la reacción 2 y sumando nos resulta la ecuación:



Apartado b)

El número de moles de H_2 que reaccionan se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$n = \frac{P.V}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 11,3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm.L/mol. K} \times 273 \text{ K}} = 0,505 \text{ moles}$$

Como la reacción es: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Si por cada mol de hidrógeno consumido en la reacción de hidrogenación del etileno (eteno) se desprenden 131,99 kJ, entonces tendremos que el número de moles consumidos es:

$$0,505 \text{ moles de } H_2 \frac{131,99 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } H_2} = 66,6 \text{ kJ}$$

----- 0000000 -----

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

CURSO 2007-2008 - CONVOCATORIA:

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

PROPUESTA I.

- 1.- Cada apartado correcto pero mal razonado 0,1 puntos
Cada apartado bien razonado pero no acertado 0,2 puntos.
Cada apartado correcto y bien razonado 0,5 puntos.
- 2.- Cada apartado correcto pero mal razonado 0,1 puntos
Cada apartado bien razonado pero no acertado 0,2 puntos.
Cada apartado correcto y bien razonado 0,5 puntos.
- 3.- Cada especie correcta 0,125 puntos.
- 4.- Apartado a) 1,2 puntos.
Apartado b) Cálculo correcto de K_c 0,4 puntos.
Cálculo correcto de K_p 0,4 puntos.
- 5.- Apartado a)
Semireacciones redox correctas 0,3 puntos.
Reacción global bien ajustada... 0,5 puntos.
Oxidante y reductor correctos..... 0,2 puntos.
Apartado b)
Semireacciones redox correctas 0,3 puntos.
Reacción global bien ajustada..... 0,5 puntos.
Oxidante y reductor correctos..... 0,2 puntos.

----- 0000000 -----

PROPUESTA II.

- 1.- a) Cada apartado acertado pero mal razonado 0,1 puntos.
b) Cada apartado bien razonado pero no acertado 0,2 puntos
c) Cada apartado acertado y bien razonado 0,5 puntos.
- 2.- Apartado a) 0,8 puntos.
Apartado b) 1,2 puntos
- 3.- Cada especie correcta 0,125 puntos.
- 4.- Apartado a) 1,2 puntos.
Apartado b) Cálculo correcto del pH 0,4 puntos.
Cálculo correcto del grado de disociación 0,4 puntos.
- 5.- Apartado a) Si realiza el cálculo correcto utilizando la Ley de Hess 1,2 puntos.
Si realiza el cálculo correcto sin emplear la Ley de Hess 0,6 puntos.
Apartado b)..... 0,8 puntos.

----- 0000000 -----