

QUÍMICA

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.
Algunas preguntas constan de varios apartados. Como alguno de ellos se califica con una valoración diferente, se señala entre paréntesis.
El tiempo disponible para la realización de la prueba es de 1,5 horas.

PROPUESTA I

1.- a) Responder de forma *razonada* cuales de las siguientes cuestiones son verdaderas o falsas (1,5 puntos):

- a₁) Una reacción endotérmica no puede ser espontánea.
 - a₂) El valor de la energía libre de Gibbs (ΔG) de una reacción puede tener el valor cero.
 - a₃) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ la reacción se producirá siempre.
- b) Efecto invernadero: Origen y consecuencias. (0,5 puntos).

Solución:

a)

a₁) Según el criterio de espontaneidad, sabemos que para que una reacción sea espontánea el valor de la energía libre debe ser menor que cero ($\Delta G < 0$). Si tenemos que una reacción es endotérmica entonces el valor de la entalpía es $\Delta H > 0$. Si tenemos en cuenta la expresión de la energía libre de Gibbs tenemos que:

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

Si el valor de la entalpía es positivo, para que la energía libre sea menor que cero (es decir, espontánea) tiene que cumplirse que el término entrópico ($T \times \Delta S$) tiene que ser positivo y además que su valor absoluto sea mayor que el correspondiente al término entálpico, es decir que $|T \times \Delta S| > |\Delta H|$, lo cual puede ser posible a elevadas temperaturas con incremento de la entropía.

En consecuencia podemos decir que la cuestión indicada es *falsa*.

a₂) Esta cuestión es *verdadera*, ya que sabemos que cuando el valor de la energía libre es igual a cero ($\Delta G = 0$) decimos que el sistema en reacción se encuentra en equilibrio.

a₃) Si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) y con aumento de entropía ($\Delta S > 0$), de acuerdo con el criterio de espontaneidad, al ser el término entálpico negativo y el término entrópico positivo podemos decir que la reacción será espontánea siempre, pues ΔG siempre será negativo. Por lo tanto la cuestión planteada es verdadera.

b) El Efecto Invernadero: Origen y consecuencias

Bastará con nombrar un gas invernadero y el emisor que lo origina

Algunos gases que producen el efecto invernadero:

- *El dióxido de carbono: (Producido de deshecho de la sociedad industrial se produce mayoritariamente en las combustiones de los combustibles fósiles, en industrias, transportes, etc...)*

La destrucción de selvas tropicales. La deforestación (tala y quema de árboles, produce aumento de dióxido de carbono en la combustión y eliminación de plantas que asimilan y absorben dióxido de carbono en la fotosíntesis.)

- *El metano (Su concentración en la atmósfera está creciendo. Se ha duplicado en este siglo. Su emisión procede de los excrementos de ganado, de las minas de carbón, del gas natural, de la incineración de los desechos y de los vertederos.)*

- *Los CFCS. Los clorofluorcarbonos contribuyen al efecto invernadero en la troposfera y a la disminución de la capa de ozono en la estratosfera, los CFC proceden del uso de sprays, espumantes o refrigerantes que lo contienen*

principalmente. Hoy su uso está prohibido en la mayoría de los países.

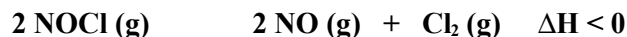
- El óxido de nitroso: (Producto que proviene de los fertilizantes y de la quema de combustible fósiles)
- El ozono: (Se produce en la troposfera por fuerte oxidación del oxígeno, al saltar chispas eléctricas por algunos aparatos en el aire)
- El vapor de agua: (Se produce por evaporación del agua líquida y en las combustiones)

Sus consecuencias: Bastará con señalar dos

- Aumento de la temperatura. Recalentamiento global del planeta.
- Descongelación de los casquetes polares
- Aumento del nivel de los mares. Inundaciones.
- Cambios climáticos. Cambios en el sistema de lluvias.
- Sobre las personas: Enfermedades, hambre, migraciones masivas.
- Sobre la flora y fauna: Extinción de numerosas especies.
- Sobre la agricultura: Grandes pérdidas en cultivo de granos. Pérdida de especies vegetales.

----- 0000000 -----

2.- Dado el siguiente equilibrio:



Justificar de forma *razonada* hacia donde se desplazará el equilibrio:

- Al aumentar la presión.
- Al disminuir la temperatura.
- Al introducir un catalizador.
- Al introducir más cantidad de NO.

Solución :

- Un aumento de la presión desplazará el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosas. En nuestro caso el número de moles gaseosas de productos es tres mientras que el número de moles gaseosas de reactivos es dos, por lo tanto el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, es decir, hacia la *izquierda* .
- Según nos indica el enunciado se trata de una reacción exotérmica, en consecuencia una disminución de la temperatura desplazará el equilibrio en el sentido de compensar esa pérdida de calor. Para ello debe producir más calor por lo cual el equilibrio se desplazará hacia la *derecha* .
- Al introducir un catalizador (positivo) en un proceso de reacción se produce un aumento de la velocidad de reacción tanto directa como inversa pero *no afecta al estado de equilibrio* , ya que lo único que sucede es que el equilibrio se alcanza más rápidamente.
- Si introducimos en el sistema de reacción más cantidad de NO (un producto) el equilibrio se desplazará en el sentido de compensar ese aumento para lo cual reaccionará con el cloro para producir NOCl, es decir, la reacción se desplazará hacia los reactivos, hacia la *izquierda*.

----- 0000000 -----

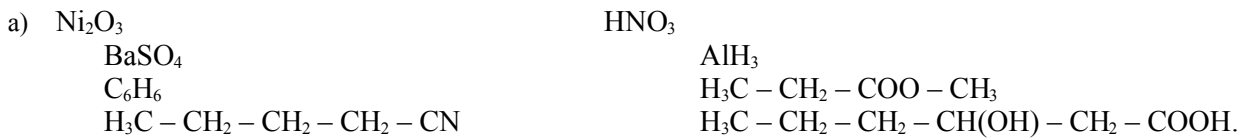
3.- a) *Formular* según corresponda, las siguientes especies químicas:

Óxido de níquel (III) (Trióxido de níquel)	Ácido nítrico (Ácido trioxonítrico (V)).
Sulfato de bario (Tetraoxosulfato (VI) de bario)	Hidruro de aluminio (Trihidruro de aluminio).
Benceno	Propanoato de metilo.
Pentanonitrilo	Ácido 3-hidroxihexanoico.

b) *Nombrar* (de *una* sola forma) según corresponda, las siguientes especies químicas:

H_3PO_4	H_2Se .
Ag_2CrO_4	NaOH
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.

Solución :



- b) Tetraoxofosfato (V) de hidrógeno. Ácido fosfórico (ácido ortofosfórico).
 Seleniuro de hidrógeno. Ácido selenhídrico.
 Tetraoxocromato (VI) de plata. Cromato de plata.
 Hidróxido de sodio. Monohidróxido de sodio.
 2,3-butanodiol (butan-2,3-diol).
 5-amino-3-hexanona.
 Metil propil éter. Metoxipropano.
 5-cloro-2-hexino (5-cloro-hexin-2-ino).

----- 0000000 -----

4.- Una disolución de ácido benzoico ($C_6H_5 - COOH$) contiene 0,15 g de ácido en 20 cc de disolución. Si $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$, calcular:

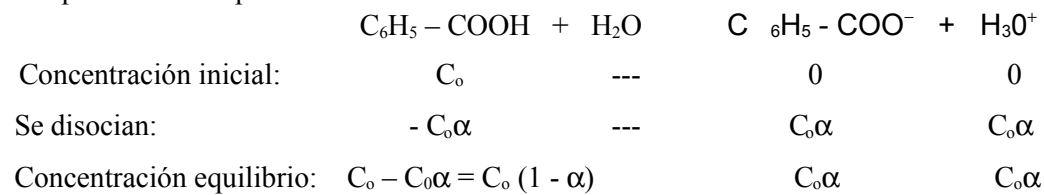
- a) El grado de disociación (α).. (1,3 puntos)
 b) El pH de la disolución (0,7 puntos).
 Datos: M at. (C) = 12; M at. (H) = 1; M at. (O) = 16.

Solución :

- a) En primer lugar tendremos que calcular la concentración molar del ácido benzoico:

$$M(\text{molaridad}) = \text{moles/Volumen (en litros)} = (0,15:122)/0,020 = 0,06 \text{ moles/litro.}$$

El equilibrio correspondiente a la disociación del ácido sería:



El valor de la constante de disociación vendrá dado por la siguiente expresión:

$$K_a = \frac{[C_6H_5 - COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5 - COOH]}$$

Sustituyendo en dicha expresión tenemos que:

$$6,6 \cdot 10^{-5} = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Teniendo en cuenta que el valor de $K_a \llll 1$, podemos hacer la aproximación de que el término $(1 - \alpha)$ sea igual a 1, con lo cual nos quedaría que:

$6,6 \cdot 10^{-5} = C_0\alpha^2$, donde sustituyendo los correspondientes valores tenemos que: $6,6 \cdot 10^{-5} = 0,06 \alpha^2$. Resolviendo la correspondiente ecuación nos queda que: $\alpha = 0,033$, es decir que: $\alpha = 3,3 \%$.

- b) Para calcular el pH tenemos que:

$pH = -\log [H_3O^+]$ y como $[H_3O^+] = C_0\alpha = 0,06 \times 0,033 = 1,98 \cdot 10^{-3}$, de donde sustituyendo este valor en la expresión anterior tenemos que:

$$pH = -\log 1,98 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,98 = 3 - 0,3 = 2,7.$$

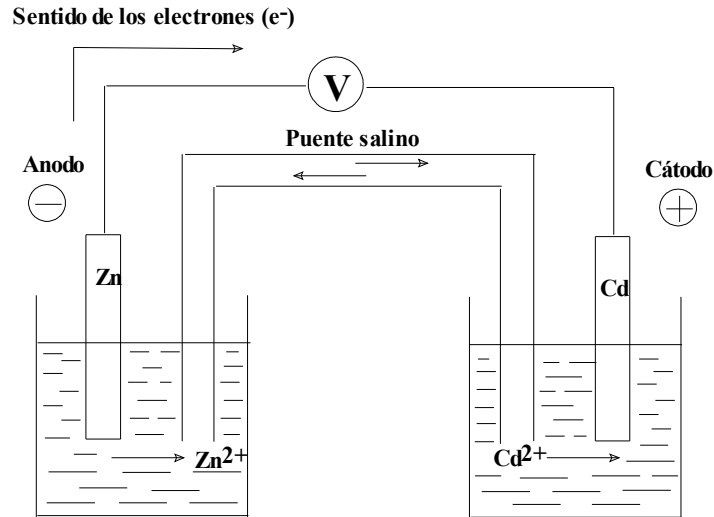
5.- Realizar un esquema de una pila con los semipares Cd^{2+}/Cd y Zn^{2+}/Zn . Se pide:

- Indicar cada uno de los componentes de la misma, cátodo, ánodo, así como la notación de la pila.
- Las semirreacciones correspondientes y la reacción global. Calcular la f.e.m. estándar de la pila.
- ¿Qué tipo de especie química utilizarías para la construcción del puente salino?

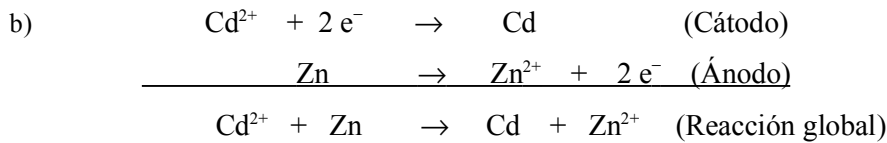
Datos: $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solución:

a)



La notación de la pila sería: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$



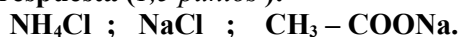
Y el potencial estándar es:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,40 - (-0,76) = 0,36 \text{ V.}$$

- El puente salino consiste en un tubo en forma de U invertida, cuyos extremos están taponados por un material poroso, y que contiene una disolución salina cualquiera, cuya misión es permitir la difusión de los iones, cerrando el circuito entre ambas disoluciones sin que se establezca un flujo entre ellas. Esta disolución salina estaría constituida por una sustancia iónica que no tuviera iones comunes con los presentes en la semiceldas.

PROPUESTA II

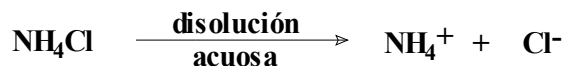
1.- a) En la hidrólisis de las siguientes sales, indicar el carácter ácido o básico de sus disoluciones acuosas, justificando la respuesta (1,5 puntos):



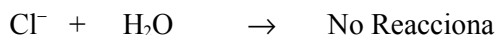
b) Definir los conceptos de ácido y base según la teoría de Arrhenius. (0,5 puntos).

Solución :

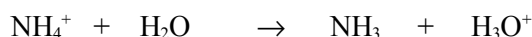
a) El cloruro amónico (NH_4Cl) es una sal que en disolución acuosa se disocia dando lugar a los iones amonio (NH_4^+) y cloruro (Cl^-).



El ion cloruro (Cl^-) proviene de un ácido fuerte como es el ácido clorhídrico (HCl) y por lo tanto se trata de una base conjugada débil que no es capaz de reaccionar con el agua.



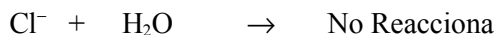
Por su parte el ion amonio (NH_4^+) proviene de una base débil como es el amoníaco (NH_3) y por lo tanto se trata de un ácido conjugado fuerte que si es capaz de reaccionar con el agua.



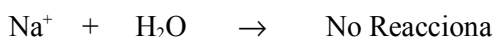
En consecuencia podemos decir que la disolución acuosa de la sal tiene un carácter *ácido*, ya que en disolución tendríamos iones H_3O^+ .

La disolución acuosa del cloruro sódico (NaCl) estaría constituida por iones sodio (Na^+) e iones cloruro (Cl^-).

Como se indico antes los iones cloruro son bases conjugadas débiles que no reaccionan con el agua.



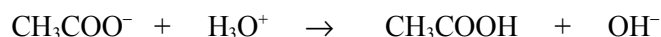
Por su parte el ión sodio proviene de una base fuerte como es el hidróxido sódico (NaOH) y por lo tanto sera un ácido conjugado débil que no es capaz de reaccionar con el agua.



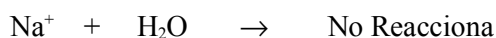
En consecuencia no se producirá la hidrólisis y por lo tanto la disolución resultante tendrá un carácter *neutro*.

Finalmente la disolución acuosa del acetato de sodio (CH_3COONa) daría lugar a la presencia en disolución de iones acetato ($\text{CH}_3 - \text{COO}^-$) e iones sodio (Na^+).

El ión acetato proviene del ácido acético (CH_3COOH) que es un ácido débil y por lo tanto se trata de una base conjugada fuerte que es capaz de reaccionar con el agua.

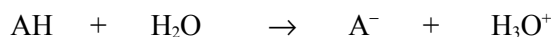


Por su parte el ion sodio como ya vimos se trata de un ácido conjugado débil que no reacciona con el agua.



Como resultado en la disolución estarán presentes iones OH^- y por lo tanto podremos decir que dicha disolución tendrá carácter *básico*.

b) Según la Teoría de Arrhenius *ácido* es toda aquella sustancia que en disolución acuosa se disocia dando lugar a la formación de iones H^+ o bien iones H_3O^+ .



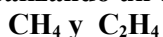
Se considera una *base* aquella sustancia que en disolución acuosa se disocia dando lugar a la formación de iones OH^- .



----- ooo0ooo -----

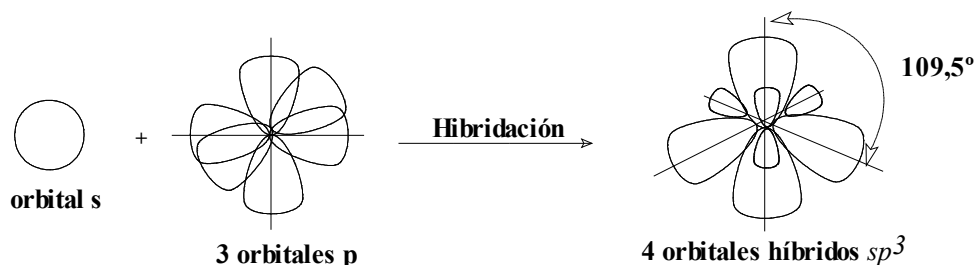
2.- a) Definir la hibridación de orbitales. (0,4 puntos).

b) Decir que tipo de hibridación se da en las siguientes moléculas, la geometría que presentan y los tipos de enlaces σ y π , realizando un diagrama de los mismos (1,6 puntos):

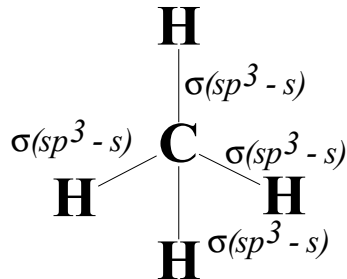
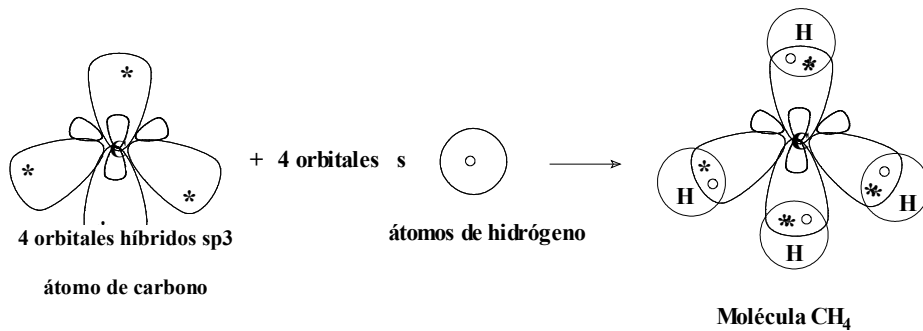


Solución:

- a) Se entiende por *hibridación* al proceso por el cual cuando un átomo se va a unir a otros átomos combina sus orbitales atómicos para dar lugar a unos nuevos orbitales que siguen siendo atómicos pero que al ser combinación de orbitales atómicos de diferente tipo (s, p, d, ...) reciben el nombre de *orbitales híbridos*. Podemos decir que se produce la hibridación cuando un átomo utiliza más de un tipo de orbitales atómicos para unirse a otros átomos.
- b) El CH_4 (metano) es un alcano ya que corresponde a la fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ y por lo tanto podemos decir que la molécula esta constituida por cuatro enlaces sencillos C – H. Como el átomo de carbono forma cuatro enlaces tenemos cuatro pares de electrones lo que implicaría una hibridación sp^3 , donde el átomo de carbono utilizaría 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 C – H de tipo σ ($sp^3 - s$). La geometría de la molécula sería tetraédrica con ángulos de enlace de unos 109° aproximadamente.



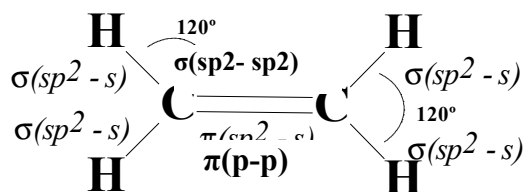
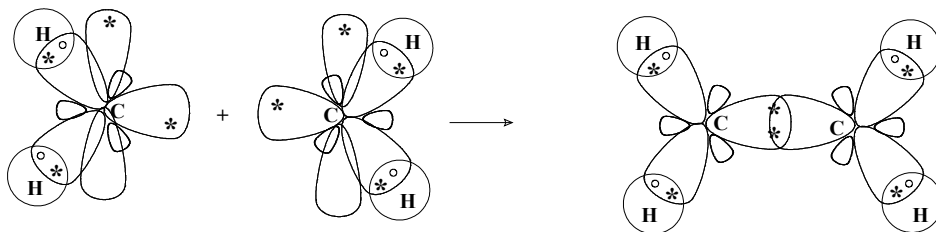
La geometría de la molécula sería:



En el caso de la molécula de fórmula C_2H_4 como se puede deducir se trata de un alqueno ya que corresponde a la fórmula C_nH_{2n} , concretamente se trata del eteno que presenta un doble enlace carbono – carbono, lo cual nos indica que el átomo de carbono presentará una hibridación sp^2 .



El átomo de carbono utilizará uno de los orbitales híbridos para unirse al otro átomo de carbono y a dos átomos de hidrógeno y le queda un orbital p sin hidridar y con un electrón desapareado. Este electrón desapareado tenderá a aparearse con el otro electrón en las mismas condiciones del otro átomo de carbono, produciéndose un solapamiento lateral de los dos orbitales p y formándose un enlace carbono-carbono de tipo π , que constituye el doble enlace entre los átomos de carbono.



La molécula tendrá una geometría triangular plana con ángulos de enlace de 120° .

3.- a) Formular, según corresponda, las siguientes especies químicas:

Hidróxido de cobre (II) (Dihidróxido de cobre).

Perclorato potásico (Tetraoxoclorato (VII) de potasio)

1,3-pentanodiol

2-Bromopropano

Ácido sulfúrico (Ácido tetraoxosulfúrico (VI)).

Hidruro de estroncio (Dihidruro de estroncio).

Etoxietano.

Ciclopentano.

b) Nombrear (de una sola forma) según corresponda, las siguientes especies químicas:

HMnO_4

CaO

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$

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

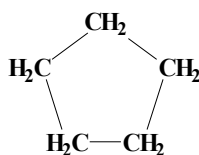
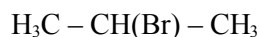
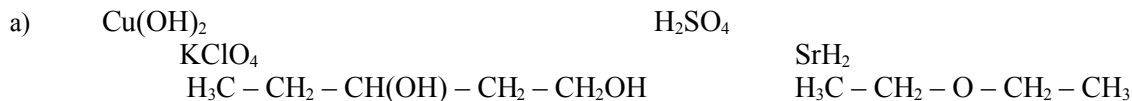
NiCl_2 .

NH_3 .

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$.

Solución :



b) Tetraoxomanganato (VII) de hidrógeno. Ácido permangánico.

Monóxido de calcio. Óxido de calcio.

Cloruro de níquel (II). Cloruro níqueloso.

Trihidruro de nitrógeno. Amoníaco.

2-metil propanal.

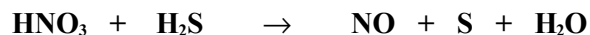
N-metil propanamina. Metilpropilamina.

4-metil-1-penteno.

Ácido 2-hidroxipropanoico.

----- ooo0ooo -----

4.- Dada la reacción:

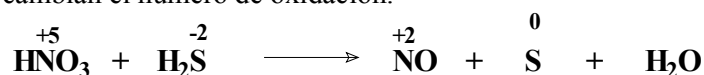


a) Deducir razonadamente que elemento se oxida y cual se reduce. ¿Cuál es la especie oxidante? ¿Cuál es la especie reductora?. (0,8 puntos)

b) Escribir y ajustar las semirreacciones de oxidación-reducción y 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 N mientras que el elemento que se oxida es el S. Por lo tanto podemos decir que la especie oxidante sería el HNO_3 que captura electrones y el elemento N se reduce de N^{5+} a

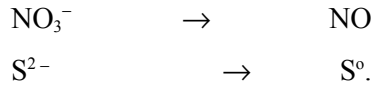
N²⁺.

La especie reductora sería el H₂S que cede los electrones y el elemento S se oxida de S²⁻ a S⁰.

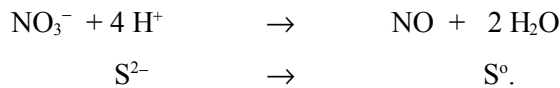
Sustancia oxidante: HNO₃; Sustancia que se reduce: HNO₃ → NO.

Sustancia reductora: H₂S; Sustancia que se oxida: H₂S → S.

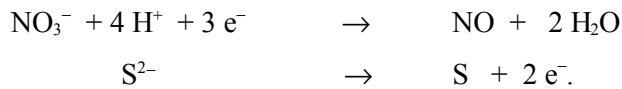
b) Una vez que sabemos cuales son las especies oxidante y reductora procedemos a escribir las semirreacciones de oxidación-reducción.



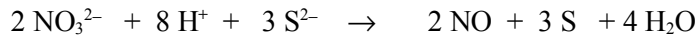
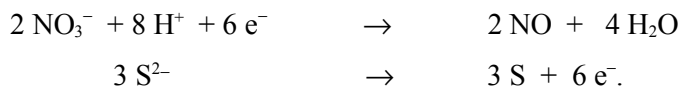
Ajustamos primero en masa:



Y luego en carga:



Finalmente ajustamos multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3:



Luego nos quedaría la reacción ajustada:



----- 0000000 -----

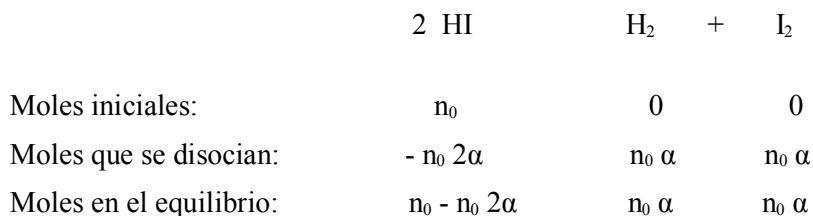
5.- Una muestra que contiene 2,00 moles de yoduro de hidrógeno (HI) se introduce en un matraz de 1,00 litro y se calienta hasta 628°C. A dicha temperatura, el yoduro de hidrógeno se disocia en hidrógeno (H₂) y yodo (I₂), según la siguiente reacción: $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$

Sabiendo que la constante de equilibrio, K_c, vale 3,80.10⁻², se pide:

- a) ¿Cuál es el porcentaje de disociación en estas condiciones?. (1,4 puntos).
b) ¿Cuál es la concentración de los componentes del equilibrio?. (0,6 puntos)

Solución :

a) Para proceder al cálculo del porcentaje de disociación, hacemos el balance:





$$n_0(1 - 2\alpha)$$

Para dicho equilibrio la expresión de K_c será: $K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(n_0\alpha/V)(n_0\alpha/V)}{[(n_0(1 - 2\alpha))/V]^2}$

Sustituyendo en dicha expresión los valores dados de K_c , n_0 y V llegamos a la ecuación de 2º grado:

$$0.848\alpha^2 + 0.152\alpha - 3.80 \cdot 10^{-2} = 0$$

Resolviendo dicha ecuación tenemos dos soluciones una negativa y la otra $\alpha = 0.14$ (14%).

b) Para determinar las concentraciones de los componentes en el equilibrio simplemente sustituimos los valores:

$$[HI]_{eq} = n_0(1 - 2\alpha)/V = 2(1 - 2 \times 0.14)/1 = 2(1 - 0.28) = 2 \times 0.72 = 1.44M$$

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = n_0\alpha/V = 2 \times 0.14/1 = 0.28M$$

----- 0000000 -----

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

CURSO 2002-2003 - CONVOCATORIA:

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

PROPUESTA I.

- | | |
|--|---------------|
| 1.- a) Cada respuesta acertada y razonada correctamente | 0,5 puntos. |
| Cada respuesta acertada pero sin razonar | 0,1 puntos. |
| Cada respuesta errónea pero razonamiento correcto | 0,2 puntos. |
| b) Definición correcta | 0,5 puntos. |
| 2.- Cada respuesta acertada y razonada correctamente | 0,5 puntos. |
| Cada respuesta acertada pero sin razonar | 0,1 puntos. |
| Cada respuesta errónea pero razonamiento correcto | 0,2 puntos. |
| 3.- Cada especie correcta | 0,125 puntos. |
| Cada definición correcta | 0,125 puntos. |
| 4.- a) Cálculo de la concentración del ácido | 0,3 puntos. |
| Cálculo del valor del pH del ácido | 1,0 puntos. |
| b) Cálculo del valor del grado de disociación (α) | 0,7 puntos. |
| 5.- a) Esquema de la pila bien realizado | 0,5 puntos. |

Notación de la pila	0,3 puntos.
b) Cada semirreacción	0,2 puntos.
Reacción global	0,2 puntos.
Potencial estándar	0,4 puntos.
c) Especie correcta para puente salino	0,2 puntos.

----- 0000000 -----

PROPUESTA II.

1.- a) Cada respuesta acertada y razonada correctamente	0,5 puntos.
Cada respuesta acertada pero sin razonar	0,1 puntos.
c) Definición correcta	0,5 puntos.
2.- a) Definición correcta de la hibridación	0,4 puntos.
b) Tipo de hibridación correcta con un esquema donde se indican los tipos de enlaces σ y π presentes así como la geometría para cada especie	0,8 puntos.
3.- Cada especie correcta	0,125 puntos.
Cada definición correcta	0,125 puntos.
4.- Especie oxidante	0,2 puntos.
Especie reductora	0,2 puntos.
Especie que se oxida	0,2 puntos.
Especie que se reduce	0,2 puntos.
Cada semirreacción	0,4 puntos.
Reacción global	0,4 puntos.
5.- a) Calculo del porcentaje de disociación	1,4 puntos.
b) Concentración de los componentes del equilibrio	0,6 puntos.

----- 0000000 -----