

INDICE DE EXÁMENES

- **Microbiología. Teoría.** 12 Junio 1998
- **Química-Física I.** Primer parcial. 30 Abril 1999
- Química-Física I. 1 Junio 1999
- Química-Física I. 1 Septiembre 1999
- Química-Física I. 1 Junio 2000
- **Química-Física II.** 30 Junio 2000
- **Química Analítica. Teoría.** 25 Enero 1999
- Química Analítica. Teoría. 25 Junio 1999
- Química Analítica. Problemas. 25 Junio 1999
- Química Analítica. Teoría. 24 Enero 2000
- Química Analítica. Problemas. 24 Enero 2000
- Química Analítica. Teoría. 5 Julio 2000
- Química Analítica. Problemas. 5 Julio 2000
- **Ampliación de Química Analítica (2º).** Teoría. Febrero 2000
- **Enlace químico y Estructura de la materia.** 2 Julio 1999
- **Fundamentos de Química Inorgánica.** 7 Septiembre 1999
- **Laboratorio de Química Inorgánica.** 14 de Enero 2000
- **Laboratorio de Química Inorgánica.** 8 Septiembre de 2000
- **Fundamentos de Química Orgánica.** 16 Junio 2000
- **Metodología Bioquímica (laboratorio) (2º).** 16 Diciembre 1999

1-

EXAMEN DEL MICROBIOLOGÍA.TEORIA

(12-JUNIO-1998)

- Condicones físicas necesarias para el crecimiento microbiano (1pto)
- Características que permiten diferenciar a los protozoos de otros microorganismos (1 pto)
- Virus: características, estructura y **esquema** de las fases de la replicación (1 pto)
- Indique en cada uno de los géneros de microorganismo que se nombran su estructura celular (procariota o eucariota), morfología, carácter Gram, si son o no esporulados y a qué grupo de microorganismo pertenecen. (1 pto)

BACILLUS LACTOBACILLUS ENTEROBACTER

PENICILLIUM SALMONELLA LEUCONOSTOC

STAPHYLOCOCCUS CLOSTRIDIUM VIBRIO

TRYPANOSOMA GELIDIUM TOXOPLASMA

- Diga en un esquema las diferencias que existen entre las esporas bacterianas y las células vegetativas. Importancia de los microorganismos esporulados. (1 pto)

2-

EXAMEN DE QUIMICA-FISICA I. (PRIMER PARCIAL).

(30- ABRIL- 1999)

- Trabajo y calor polipróticos.
- Ecuación de estado gas ideal.
- Dedúzcase una expresión que dé cuenta de la energía intercambiada como trabajo durante la compresión o expansión isoterma y reversible de un gas que sigue la ecuación de estado virial en serie de potencias de $1/V$.
- Problema comentado: Un termómetro de hidrógeno a volumen constante indica una presión de 76 cm Hg a 0°C y 116 cm Hg a 100°C . ¿Qué temperatura tendrá un recinto en el cual dicho termómetro indica 100 cm Hg?
- Calcúlese la entalpía a 400°C de la reacción: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{g})$.

Las entalpías de formación a 25°C y sus capacidades caloríficas son:

$$\text{SO}_2 = -296'06 = 43'3 + 10'63 \cdot 10^{-3} T - 5'94 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$\text{SO}_3 = -395'18 = 57'32 + 26'86 \cdot 10^{-3} T - 13'05 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$\text{O}_2 = 29'96 + 4'018 \cdot 10^{-3} T - 1'674 \cdot 10^{-5} T^2$$

- Calcúlese Q, W, y para la transformación de dos moles de gas ideal desde 10 litros a 10°C hasta 60 litros a 60°C por cada uno de los caminos siguientes:
- Se calienta a volumen constante hasta 60°C y seguidamente se dilata reversiblemente a temperatura constante hasta 60 litros.
- Dilatación isoterma reversible hasta 60 litros seguido de calentamiento a volumen constante hasta 60°C .

Dato: $C_v = 230'1$

- Un determinado gas tiene un coeficiente de compresibilidad interna de $K = (1 + aP)/P$ y un coeficiente de dilatación isobara = $1/T$ en donde a es un valor constante. Se pide:
- Encontrar el valor de a para el gas considerado.
- Encontrar la ecuación de estado del gas.

3-

EXAMEN DE QUIMICA-FISICA I. (FINAL).

(1- JUNIO- 1999)

- Trabajo adiabático.
- Ecuación de estado de Van der Waals y las constantes críticas.
- Desigualdad de Clausius, principio de evolución.
- Condiciones de equilibrio de un sistema heterogéneo multicomponente. Teoría de Gibbs. Regla de las fases.
- Una muestra de 32 gramos de gas metano, inicialmente a 1 atm y 27°C , se calienta a 27°C . La ecuación empírica para la capacidad calorífica molar a presión constante es: $C_p = 2 + 2 \cdot 10^{-2} T$. Suponiendo que el metano se comporta idealmente, calcular Q, W, y para: a) Un proceso isobaro reversible.

b) Un proceso isócoro reversible.

- La entalpía de formación del gas amoníaco a 298 K es $-46'2 \text{ KJ/mol}$. Las capacidades caloríficas molares medias de los gases en el intervalo de temperatura comprendido entre 250 y 450 K vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\text{H}_2: C_p = 29.1 + 0.002 T$$

$$\text{N}_2: C_p = 27 + 0.006 T$$

$$\text{NH}_3: C_p = 25.9 + 0.032 T$$

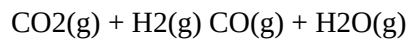
Donde T es la temperatura termodinámica. Calcúlese y para la formación del amoníaco a 398 K.

- Las mezclas de hexano normal cumplen la Ley de Raoult. A 330 K la presión de vapor del hexano normal es $0.68 \cdot 10^5 \text{ Nw/m}^2$ y la del heptano normal $0.24 \cdot 10^5 \text{ Nw/m}^2$. Calcúlese la presión total de vapor de una disolución que contenga una fracción molar de hexano normal de 0.25 y la fracción molar de hexano normal en el vapor en equilibrio con esta disolución. Si una parte de este vapor condensara hasta que líquido y vapor estuviesen de nuevo en equilibrio a 330 K. ¿Cuál sería la composición del nuevo vapor?.
- La presión de vapor del cloroformo varía con la temperatura de la siguiente forma:

T (°C) 40 50 60 70 80

P (10^5 Nw/m^2) 0.488 0.701 0.986 1.358 1.870

- Calcúlese Kp y ΔG° para la reacción del gas de agua:



a 1573 K, a partir del hecho conocido de que el 63% de una mezcla equimolecular de CO_2 y H_2 se convierte en CO y H_2O al alcanzarse el equilibrio. Con las energías libres de formación que se dan, determinar ΔG° para la reacción, y suponiendo que son independientes de la temperatura, evalúense estas magnitudes.

Datos: $f_{298} \text{CO}_2 = -394.4$

$f_{298} \text{H}_2 = 0$

$f_{298} \text{CO} = -132.5$

$f_{298} \text{H}_2\text{O} = -228.6$

NOTA: Para el 2º parcial conteste a las preguntas 3, 4, 7, 8, y 9.

4-

EXAMEN DE QUIMICA-FISICA I.

• SEPTIEMBRE- 1999)

1- Teorema de Carnot.

2- Ecuación de Clausius- Clapeyron.

- Tercer principio de la Termodinámica.
- A) 1 mol de gas ideal monoatómico se expansiona isotérmicamente a 300 K contra el vacío desde un volumen de 10 litros a un volumen de 20 litros.

B) 1 mol de gas ideal como el anterior se expansiona reversible e isotérmicamente a 300 K desde un volumen

de 10 litros a un volumen de 20 litros.

Hallar: Q, W,, .

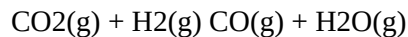
- El calor de formación del agua a 100 °C es -57'8. Calcular el calor de formación del agua a 300°C a partir de las capacidades caloríficas:

$$C_p(\text{H}_2\text{O},g) = 7'2 + 2'8 \cdot 10^{-3} T + 0'27 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_p(\text{H}_2,g) = 7 + 0'2 \cdot 10^{-3} T + 0'5 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_p(\text{O}_2,g) = 6'1 + 3'3 \cdot 10^{-3} T + 1 \cdot 10^{-6} T^2$$

- Calcúlese Kp y ° para la reacción del gas de agua:



a 1573 K, a partir del hecho conocido de que el 63% de una mezcla equimolecular de CO₂ y convierte en CO y H₂O al alcanzarse el equilibrio. Con las energías libres de formación que se dan, determinar 298 para la reacción, y suponiendo que son independientes de la temperatura, evalúense estas magnitudes.

Datos: $f_{298}\text{CO}_2 = -394'4$

$f_{298}\text{H}_2 = 0$

$f_{298}\text{CO} = -132'5$

$f_{298}\text{H}_2\text{O} = -228'6$

5-

EXAMEN DE QUÍMICA-FÍSICA I

(1-JUNIO-2000)

- Primer principio de la Termodinámica.
- Desigualdad de Clausius, principio de evolución.
- Enunciados del Tercer principio de la Termodinámica.
- La capacidad calorífica molar a presión constante del oxígeno en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 400 °K, a presiones bajas o moderadas se puede aproximar como $C_p = a + bT$, donde $a = 6'15 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$ y $b = 0'0031 \text{ cal/mol} \cdot \text{k}^2$.
- Calcular Q, W, U y H cuando 2 moles de oxígeno se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a la presión de 1 atm. (Supóngase comportamiento ideal)
- Calcular Q, W, U y H cuando 2 moles de oxígeno se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a volumen constante.
- A partir de los siguientes datos referentes al agua, calcule la variación de entropía cuando 1 mol de agua se calienta desde -50 °C a 500 °C a presión constante.

Datos: Entalpía de fusión del hielo a 0 °C: 6004 J/mol

Entalpía de evaporación del agua a 100 °C: 40'6 KJ/mol.

Capacidad calorífica media del hielo: $35'56 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$

Capacidad calorífica media del agua: $75'31 \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$

Capacidad calorífica media del vapor de agua: $(30'2+0'00992T) \text{ J/mol}\cdot^\circ\text{K}$

- Cuál será el valor de H° a 1000°K para la reacción: $\text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$

Sabiendo que $H^\circ_{298}=-184'614 \text{ KJ}$ y que las capacidades caloríficas son en $\text{J/mol}\cdot^\circ\text{K}$:

$$C_p(\text{H}_2)=29'066-0'836\cdot 10^{-3}T+20'17\cdot 10^{-7}T^2$$

$$C_p(\text{Cl}_2)=31'696+10'144\cdot 10^{-3}T-40'38\cdot 10^{-7}T^2$$

$$C_p(\text{HCl})=28'166+1'81\cdot 10^{-3}T+15'47\cdot 10^{-7}T^2$$

- La presión de vapor del mercurio varía con la temperatura de la siguiente forma:

T ($^\circ\text{C}$) 20 50 100 150 200 300 400

P (10^5 N/m^2) 0'16 169 346 374 2300 32900 210000

Determinar:

- La entalpía molar de evaporación del mercurio a 25°C
- La entalpía y entropía molares de evaporación del mercurio en su punto normal de ebullición (357°C)

6-

EXAMEN DE QUÍMICA-FÍSICA II

(30- JUNIO- 2000)

- **a)** ¿Qué es el efecto túnel? (1 punto)

b) ¿Cómo podemos saber si una reacción ocurre mediante efecto túnel?

- Explique en pocas líneas por qué los productos B y C de la descomposición unimolecular de A son menos efectivos en activar A que A en la activación de A. ($\text{A}\rightarrow\text{B}+\text{C}$). (1'5 puntos)
- Exponer brevemente y sin demostrar fórmulas los 3 modelos de la cinética molecular.

(2'5 puntos).

- Considerando el mecanismo más simple de la catálisis enzimática: (2'5 puntos)
- Deducir la expresión de la velocidad de desaparición del sustrato en función (cttes de velocidad elementales, $[\text{E}]_0$ -enzima, $[\text{S}]$ -sustrato, $[\text{P}]$ -producto).
- Hallar la velocidad inicial, V_0 , de la reacción.
- Deducir la ctte de Michaelis, K_M .
- Dadas las siguientes reacciones: (2'5 puntos)

$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3+\text{CHO}$ con K_1

$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{K}_1} \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO} \xrightarrow{\text{K}_2}$

$\text{CH}_3\text{CO} \xrightarrow{\text{K}_3} \text{CH}_3 + \text{CO}$ con K_3

$2(\text{CH}_3\text{CO}) \xrightarrow{\text{K}_4} \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ con K_4

- Expresar la velocidad de formación del CO en función de ($\text{K}_1, \text{K}_2, \text{K}_3, \text{K}_4$, y $[\text{CH}_3\text{CHO}]$).
- Suponiendo que la descomposición sigue el modelo de Arrhenius, deducir la E de activación total en función (de las E_a elementales).
- ¿Cuál es la longitud de la cadena?

7-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (TEORÍA)

(25- ENERO- 1999)

- El H_3PO_4 tiene por K: $\text{K}_1=10^{-2.2}$, $\text{K}_2=10^{-7.2}$, $\text{K}_3=10^{-12.1}$
- Indicar la zona de pH en la que puede actuar la disolución formada por sales de H_2PO_4^- y $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$.

Indicar cuándo es máxima su capacidad reguladora y cómo varía ésta con la dilución.

- En una disolución de $\text{pH}=10$ ¿Qué especie ó especies de este sistema poliprótico predominan en esta disolución? ¿Es esta una disolución reguladora? (2 puntos)
- Si tenemos un complejo ML_4^{2-} , de manera que sólo el ligando presenta reacciones parásitas con los protones del medio, ¿cuál de estos complejos tendrá mayor coeficiente de reacción parásita: el MCl_4^{2-} ó el $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$? ¿A partir de qué pH los coeficientes se igualan? Datos: $\text{pK}_a(\text{HCH}_3\text{COO}) = 4.75$. (1.5 puntos)
- El sistema Talio (III)/Talio (I) se hace más oxidante al disminuir el pH. ¿Cuál de los hidróxidos de estos iones precipita antes al aumentar el pH? (1.5 puntos)
- Los potenciales normales de reducción de los sistemas I_2 / I^- y $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ son 0.54 v y 1.17 v respectivamente. Estudiar si es posible la disminución del I_2 variando el pH. (1.5 puntos)
- ¿Cuándo será más reductor el sistema Ag^+/Ag^0 , en presencia de I^- ó Cl^- ? $\text{K}_s(\text{AgI})=10^{-16.1}$, $\text{K}_s(\text{AgCl})=10^{-9.7}$. (1.5 puntos)
- (2 puntos)
- Concepto de ácido y base según Brönsted y Lowry. Poner un ejemplo.
- ¿Qué es una especie anfótera? Poner 2 ejemplos indicando las reacciones que producen en medio acuoso.
- ¿Qué tipo de disolventes ejercen un efecto diferenciador sobre las bases? ¿Por qué?

8-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (TEORÍA)

(25- JUNIO- 1999)

1- El ácido glicólico HGl tiene $\text{K}_a = 1.48 \cdot 10^{-4}$

- Obtener la expresión para calcular el pH de la disolución reguladora formada por la mezcla de ácido glicólico con una concentración inicial C_a y de su sal sódica, NaGl, con concentración inicial C_b , explicando razonadamente todas las aproximaciones realizadas.

b) Si C_a y C_b tienen un valor de 10^{-1} M , ¿ Afectaría al valor de pH de la disolución anterior si diluimos diez

veces? ¿Y si la dilución fuese de 10.000 ? Justificar la respuesta.

2- a) Explicar cómo se ve afectada la solubilidad del compuesto bastante insoluble PbI_2 en presencia de cada una de las especies: 1) Yoduro potásico. (KI)

2) Cloruro potásico. (KCl)

b) Obtener la expresión de la solubilidad condicional del PbI_2 en presencia de EDTA.

Datos: $K_s(\text{PbI}_2) = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{estabilidad}}(\text{PbY}^{2-}) = 1 \cdot 99 \cdot 10^{18}$

3- El sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se hace menos oxidante en presencia de , ¿Cuál de los 2 complejos que forma dicho ligando tiene una constante de formación mayor, el

o el ?

4- Los potenciales normales de los semisistemas y son 1'33 y 0'53 V, respectivamente.

- Escribir la reacción redox que se produce en medio fuertemente ácido, ajustarla o indicar las especies oxidantes y reductoras.
- Estudiar si es posible la reacción variando el pH, indicando a qué valor del mismo se produciría dicha inversión.

5- a) En un disolvente más protogénico que el agua. ¿Cómo sería la fortaleza de los ácidos y las bases con respecto a su fortaleza en agua?.

b) Conforme a los valores de los potenciales normales. ¿Qué cationes teóricamente deben dismutarse y cuáles serán estables?

$E^\circ(\text{Cl(VI)}/\text{Cl(V)}) = 1'19 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cl(V)}/\text{Cl(III)}) = 1'21 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Cl(III)}/\text{Cl(I)}) = 1'69 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cl(I)}/\text{Cl(0)}) = 1'6 \text{ V}$

9-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (PROBLEMAS)

(25- JUNIO- 1999)

- a) ¿ Cuántos gramos de Na_2HPO_4 han de ser añadidos a 3'18 g de Na_3PO_4 para preparar con agua 500 ml de tampón de $\text{pH} = 11'18$?

b) ¿Cuál será el pH de la disolución anterior si se le añaden 2 ml de NaOH 1M ?

c) ¿ Cuántos mililitros de disolución de HCl 1 M deben añadirse a 2'52 g de Na_2HPO_4 para preparar con agua 500 ml de disolución tampón de $\text{pH} = 6'8$?

Datos: $\text{pK}_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2'2$; $\text{pK}_{a2} = 7'2$; $\text{pK}_{a3} = 12'2$.

$\text{Pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 141'9$

$\text{Pm}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 163'9$

- Una solución ácida a $\text{pH}=2$ contiene una concentración 0.01 M de los iones Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} . Se aumenta el pH gradualmente mediante la adición de base.
- Calcular los valores de pH a los que comienza a precipitar cada hidróxido y dar el orden en que precipitarían.
- ¿Es teóricamente posible separar estos tres cationes mediante precipitación fraccionada de sus hidróxidos? En caso negativo, calcular el porcentaje de separación o precipitación.

Datos: $\text{pKs Fe(OH)}_3=37.2$; $\text{pKs Mn(OH)}_2= 12.8$; $\text{pKs Mg(OH)}_2=11.05$

- La siguiente celda galvánica contiene volúmenes iguales en las 2 semiceldas:

Calcular:

- El potencial de la celda.
- La constante de equilibrio.
- Los potenciales de las semiceldas y las concentraciones de los diferentes iones una vez alcanzado el equilibrio.

Datos: E°

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

10–

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (TEORÍA)

(24– ENERO– 2000)

- Tenemos una disolución de un ácido diprótico H_2A ($\text{pK}_1=1.24$, $\text{pK}_2=4.26$). Razonar las disoluciones amortiguadoras que se podrían preparar a partir de dicho ácido al ir adicionando sobre el mismo una disolución de una sustancia con características fuertemente básicas como NaOH . Indicar el intervalo de pH de amortiguación de cada una de las disoluciones amortiguadoras obtenidas, así como los valores de pH donde se alcanzan máximas capacidades reguladoras. Indicar la especie/es responsables del pH tanto en la disolución inicial como en cada una de las disoluciones que se plantean tras la adición del NaOH . (2 ptos)
- En una disolución acuosa tenemos los iones A^+ y B^+ de concentración 10^{-3} M . Explicar si es posible la separación cuantitativa de estos dos iones mediante la precipitación con el ion X . (1 pto)

$$\text{Ks(AX)}=10^{-9} \quad \text{Ks(BX)}=10^{-5}$$

- La solubilidad del AgI es mayor en presencia de CN^- que en presencia de NH_3 ¿Cuál de los dos complejos es más estable $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ ó Ag(CN)^- ? (1.5 ptos)
- El sistema Tl(III)/Tl(I) se hace más oxidante al disminuir el pH . ¿Cuál de los hidróxidos de estos iones precipita antes al aumentar el pH ? (1.5 ptos)
- El Mn(III) se dismuta en disolución acuosa a Mn(II) y a Mn(IV) . En presencia de F^- esta dismutación no se produce. ¿Cuál de los 3 iones forma el complejo más estable con el F^- ? (1.5 ptos)
- Calcular la constante de estabilidad condicional del complejo NiY^{2-} (siendo K_f el valor de su constante global de formación) en función del pH . (1.5 ptos)

$$\text{H}_4\text{Y: } \text{pK}_{a1}=1.9$$

$$\text{pK}_{a2}=12.5$$

$pK_{a3}=6.3$

$pK_{a4}=11$

- a) ¿Qué información obtenemos del gráfico de Flood?
- b) Definir complejo, elementos que forman con mayor facilidad los complejos, ¿por qué?
- c) En una reacción endotérmica, cómo es la variación de Entalpía, positiva o negativa?
- d) Un aumento de temperatura en una reacción endotérmica, favorece su desplazamiento ¿hacia la formación de productos o de reactivos?. (1 pto)

11-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (PROBLEMAS)

(24- ENERO- 2000)

- a) ¿ Cuántos gramos de Na_2HPO_4 han de ser añadidos a 3.18 g de Na_3PO_4 para preparar con agua 500 ml de tampón de $pH= 11.18$?
- b) ¿Cuál será el pH de la disolución anterior si se le añaden 2 ml de $NaOH$ 1M ?
- c) ¿ Cuántos mililitros de disolución de HCl 1 M deben añadirse a 2.52 g de Na_2HPO_4 para preparar con agua 500 ml de disolución tampón de $pH= 6.8$?

Datos: $pK_{a1}(H_3PO_4)= 2.2$; $pK_{a2}= 7.2$; $pK_{a3}= 12.2$.

$P_m(Na_2HPO_4)= 141.9$

$P_m(Na_3PO_4)= 163.9$

- a) ¿Cuánto NH_3 debe añadir para disolver un precipitado de 0.1 moles de Ag_2CrO_4 en 1 litro de H_2O .
- b) ¿Cuál será la concentración de Ag^+ libre en una disolución 0.2 M de un complejo formado en el apartado anterior si el $pH=9$?

Datos: $K_s(Ag_2CrO_4)=1.3 \cdot 10^{-12}$

$K_d Ag(NH_3)_2^+ =9.33 \cdot 10^{-8}$

$K_b NH_3=1.8 \cdot 10^{-5}$

- La siguiente celda galvánica contiene volúmenes iguales en las 2 semiceldas:

Calcular:

- El potencial de la celda.
- La constante de equilibrio.
- Los potenciales de las semiceldas y las concentraciones de los diferentes iones una vez alcanzado el equilibrio.

Datos: E°

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

12-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (TEORÍA)

(5- JULIO- 2000)

- (2 puntos)

a) Obtener la expresión para calcular el pH de una disolución reguladora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, explicando las aproximaciones realizadas. $\text{pK}_b=4.8$.

b) Explicar el mecanismo de actuación de la disolución reguladora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ frente a la adición de ácidos y bases. Indicar cuando es máxima su capacidad reguladora y si se ve afectada por la dilución.

c) De qué formas podría prepararse este tampón a partir de NH_3 , NH_4Cl , HCl y NaOH .

- (1.5 puntos) Calcular la expresión de la solubilidad condicional del CuS al ir variando el pH. Calcule los valores numéricos de dicha solubilidad a $\text{pH}=2$ y a $\text{pH}=7$. Razone los pasos y resultados que estime conveniente.

Datos: H_2S : $\text{K}_{a1}=5.7 \cdot 10^{-8}$; $\text{K}_{a2}=1.2 \cdot 10^{-14}$

$$\text{K}_s(\text{CuS})=4 \cdot 10^{-36}$$

- (1 punto) Explica razonadamente cómo se ve afectada la solubilidad del BaSO_4 en presencia de cada una de las siguientes especies:
 - Na_2SO_4
 - NaCl

Dato: $\text{K}_s(\text{BaSO}_4)=1.5 \cdot 10^{-9}$

- (1.5 puntos) Es sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se hace menos oxidante en presencia de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. ¿Cuál de los complejos que forma dicho ligando tiene una constante de formación mayor, el $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ó el $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$?
- (2 puntos) Explicar de qué forma puede afectar el pH al potencial normal de los siguiente sistemas:

a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E^\circ=1.36 \text{ v}$

b) Zn^{2+}/Zn $E^\circ=-0.76 \text{ v}$ $\text{K}_s(\text{Zn}(\text{OH})_2)=10^{-14.8}$

- (2 puntos) Responde:
 - ¿Qué es una especie anfótera?. Poner un ejemplo.
 - ¿Qué diferencias existen entre polidentado y polinuclear?
 - ¿Qué efecto realiza un disolvente protogénico sobre la fortaleza de las bases? ¿Y sobre la fortaleza de los ácidos?
 - Describe brevemente los factores que influyen en la estabilidad de los complejos

13-

EXAMEN DE QUÍMICA ANALÍTICA (PROBLEMAS)

(5- JULIO- 2000)

- Se preparó una disolución reguladora de pH=5 a partir del ácido débil HA y su sal sódica NaA. Se adicionaron 10 milimoles de HCl a 100 ml de disolución reguladora. Calcular las concentraciones iniciales de HA y NaA para que el pH varíe 0'2 unidades tras la adición del ácido.

Dato: $pK_a(HA)=5'3$

- Una alícuota de 25 ml de $CaCl_2$ 0'01 M se mezcla con 75 ml de EDTA 0'0086 M y la mezcla se tampona a pH=10. Calcular la concentración de Ca^{2+} en la muestra.

Datos: $pK_a(EDTA)$: $pK_1=2'1, pK_2=2'8, pK_3=6'6, pK_4=10'2$

$K_d=2 \cdot 10^{-11}$

- La siguiente celda galvánica contiene volúmenes iguales en las 2 semiceldas:

Calcular:

- El potencial de la celda.
- La constante de equilibrio.
- Los potenciales de las semiceldas y las concentraciones de los diferentes iones una vez alcanzado el equilibrio.

Datos: E°

$E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0'77 V$

14-

EXAMEN DE AMPLIACIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA (2º) TEORIA

(FEBRERO-2000)

- Una disolución acuosa puede contener HCl, H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , ó mezclas compatibles de estas sustancias. Se realizan 2 valoraciones independientes con NaOH frente a Verde de B. (3'8-5'4) y frente a TF (9'3-10'5) de 5 disoluciones, utilizando las siguientes:

Muestras VB TF Ubiv

A V V' $u'=v$

B 0 V'

C V V' $v'=2u$

D V V' $u'>v$

E V V' $2v<v'<u$

Razonar la composición de cada una de las disoluciones problema. Reacciones que tiene lugar frente a VB y TF.

- a) Explica el error que se producirá en la determinación de $\text{Be}(\text{SO}_4)$ con Bario y en la determinación de bario con sulfato si el precipitado de sulfato de bario se encuentra con las siguientes impurezas: 1) Na_2SO_4 , NaSO_4 (producto de calcinación); 2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_3 , H_2O , SO_3 ; 3) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, BeO , NO_2 , O_2 .

b) ¿Por qué una sobresaturación relativa alta es indeseable en una precipitación con gravimetrías?

c) Reacción de valoración y de indicación del punto final en el método de Liebig y en la modificación de Deviges.

- Electrodo indicadores metálicos de 2º orden o especie: ejemplos. Trazar y comentar en una misma gráfica las curvas de valoración conductimétricas de una disolución de HCl con AgNO_3 y NaOH . Razones de qué agente valorante sería el más adecuado. Conductividad iónicas equilibrio: $\text{Ag}^+=61'9$, $\text{NO}_3^-=71'4$, $\text{Ne}^+=50'1$, $\text{Cl}^-=76'3$, $\text{OH}^-=199$, $\text{H}^+=349'8$.
- a) Si una disolución de Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} con SnCl_2 . ¿Cómo se eliminaría el exceso de producto? ¿Con qué agente oxidante llevarías a cabo la valoración de Fe^{2+} : con MnO_4^{2-} ó el CrO_7^{2-} ?

b) Composición y fundamento de la actuación de Zr. ¿En qué caso las curvas de valoración Redox son simétricas respecto al punto de equilibrio?

15-

EXAMEN DE ENLACE QUÍMICO.

(2- JULIO- 1999)

- Condiciones matemáticas que debe cumplir la función de onda que define a un orbital?
- La función angular asociada a los orbitales **dx_{xy}** es: $A = K \cdot \sin^2 \theta \cdot \sin \phi$. Determina en cuál de las siguientes direcciones sería más probable encontrar a un electrón situado en dicho orbital:
- En la recta $X=Y$

b) En la dirección del eje X

c) En la dirección del eje Y

- Ordene las siguientes especies en orden creciente de su primer potencial de ionización:
- He^+ , Li^{2+} , H
- Ti , Sc , Ca

¿Cuál será la configuración electrónica de los iones formados en el apartado (b)?

Justificar las respuestas con los valores de Z^* y del radio.

- Conociendo la distancia interiónica en el KCl (3'18 Å), calcule el radio iónico de los iones Ca^{2+} y S^{2-} . Determine el índice de coordinación que adoptará el Ca^{2+} en el CaS . ($n=9$).
- Prediga, según la teoría de repulsión de pares electrónicos de valencia, la geometría de las siguientes especies:
- F_2CS

c) XeF₂

- SOF_4
- Estudie, paso a paso, utilizando la TEV, el enlace en la molécula CO_2 . Incluya las posibles formas resonantes.
- Ordene las siguientes moléculas según el mayor carácter iónico de su enlace.
- LiF , Li_2O , Li_3N .
- KCl , CaCl_2 , BeCl_3
- ICl , BrCl , Cl_2

Razone sus respuestas.

16–

EXAMEN DE FUNDAMENTOS DE QUÍMICA INORGÁNICA

(7– SEPTIEMBRE– 1999)

- Clasifique las moléculas según el grupo puntual de simetría al que pertenecen:

a) COF_2 b) SF_4 c) ICl_3

d) e)

- Explique los fundamentos de la TOM y aplíquelo a la construcción del diagrama de orbitales moleculares de la molécula BeH_2 .
- Utilice la TOM para describir el enlace en la molécula de CH_4 (metano).
- a) Considere el complejo $[\text{W}(\text{CO})_6]$. Indique si presentará distorsión Jahn–Teller, justifique su respuesta.

b) Clasifique los siguientes ligandos según el tipo de enlace que pueden formar: CO , PH_3 ,

F^- y H_2O .

c) En la serie de complejos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, considerando que la energía de apareamiento de electrones es igual en todos los casos, ordénelos según la mayor probabilidad de formar complejos de bajo espín.

- a) Proponga los isómeros posibles de $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

b) Indique cuál de los siguientes complejos tendrá un valor mayor de : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

6– a) Explique la diferencia, según la teoría de bandas, entre un metal, un semiconductor

intrínseco y un aislante.

b) Identifique, en cada uno de los siguientes procesos, los ácidos y las bases de Lewis,

indicando los orbitales que utilizan:

- $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{–SnCl}_2$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}^+$

17–

EXAMEN DE LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA

(14-ENERO-2000)

- Práctica 1 (Cuestión 3 y 4).
- Práctica 2 (Cuestión 1, reacciones).
- Ajustar la reacción de la práctica 6 y hallar el rendimiento.
- Preparar una disolución de un volumen de NaOH a un %.

5- Solubilidad en frío y en caliente (práctica 6).

18-

EXAMEN DE LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA

(8-SEPTIEMBRE-2000)

- El yoduro/almidón es un indicador que se colorea o no, determine si se coloreará en estos casos:
- Tira de papel impregnada de yoduro se coloca en la boca de un tubo que contiene Agua de Cloro y se calienta el tubo.
- Tira de papel se coloca en la boca de un tubo que contiene cloro en medio básico y se calienta.

Razone las respuestas.

- Completa la siguiente reacción: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Calcular qué volumen debe concentrar una disolución que contiene 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y cuál es el rendimiento máximo de la cristalización en frío. ¿Cómo se aumentaría el rendimiento?

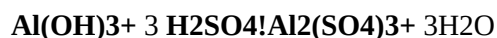
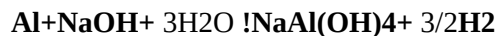
Datos: Solubilidad de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 100°C(en caliente): 48'63/100ml H_2O

Solubilidad de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 25°C(en frío): 15'65/100ml H_2O

- Tenemos H_2SO_4 comercial de riqueza 98% y densidad:1'83 g/ml. Calcular la concentración en g/l, la Molaridad y la molalidad. ¿Qué cantidad de H_2SO_4 comercial y de H_2O es necesaria para la preparación de 100 ml de una disolución de H_2SO_4 al 20% y densidad:1'14g/ml?
- Ajustar la siguiente reacción: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Calcular el rendimiento de la reacción si inicialmente tenemos 5 g de hierro y obtenemos 15 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

5- Ajusta y completa las siguientes reacciones:



A partir de estas reacciones, formula la reacción total de obtención del alumbre.

EXAMEN DE FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ORGÁNICA**(16-JUNIO-2000)**

- **(1'5 puntos)** Nombrar los siguientes compuestos, de acuerdo a las reglas de nomenclatura de la IUPAC.

O CH₃

a) b) c)

CH₃CH₂

Me HS OH

H

CH₃OCH₃Od) CH₃ e) HOCH₂CH₂CH₂CO₂CH₃

Deuterio

- **(1'5 puntos)** Dibujar las estructuras correspondientes a los siguientes compuestos:
 - 6-etil-2,2,5-trimetilnonano
 - *cis*-1-*t*-4-metilciclohexano
 - R-3-hidroxi-3-metil-1-pentanol
 - (*Z,E*)-2,4-heptadieno
 - 3-hidroxi-2-metilacetofenona
- **(1'5 puntos)** Indicar la configuración absoluta de cada uno de los centros asimétricos de los siguientes compuestos.

a) O b) CH₃

Me

CH₃CH₂

H OH

CH₃O HS

HO

- **(2 puntos)** Formular las siguientes reacciones:
 - 2-metil-1,3-pentadieno con un mol de bromuro de hidrógeno a +20°
 - 1-butino con sodio seguido de tratamiento con acetaldehído
 - 2-pentino con 1 mol de hidrógeno, paladio sobre sulfato de bario y quinoleína

- 2-metilbutadieno con tetraciano etileno
- (E)-2-buteno con permanganato potásico diluido y frío
- 2-metil-1-buteno con diborano y posterior tratamiento con H₂O en medio alcalino
- Estireno (vinilbenceno) con hidrógeno en presencia de paladio a 25°C y 1 atm
- (Z)-2-penteno con bromo disuelto en tetracloruro de carbono
- Etil benceno con cloruro de propionilo en presencia de tricloruro de aluminio
- 4-Bromotolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico
- **(3'5 puntos)** Un compuesto **A** (C₄H₇OBr) posee isómeros geométricos y un carbono asimétrico. El tratamiento de **A** con amido sódico seguido de hidrólisis y posterior deshidratación rinde un hidrocarburo **B**; cuando **B** se trata con sodio y posteriormente con yoduro de metilo se obtiene **C** (C₅H₆). La hidrogenación de **C** utilizando como catalizador paladio sobre carbono parcialmente envenenado con sulfato de bario y quinoleína da lugar a **De**, el cual adiciona 1 mol de bromo para dar **E**. La ozonólisis reductora de **E** conduce a dos aldehídos **F** (C₃H₅OBr) y **G**.

Deducir la estructura de todos los compuestos mencionados sabiendo que **A** puede obtenerse por adición, en presencia de peróxidos, de 1 mol de HBr a un compuesto **Y**. Asimismo **Y** se obtiene por reacción de acetiluro monosódico con acetaldehído y posterior hidrólisis.

18-

EXAMEN DEL LABORATORIO DE BIOQUÍMICA

(16-DICIEMBRE-1999)

- Preparar 6 disoluciones de albúmina de concentración conocida (20 mg/ml). Las disoluciones tendrán concentraciones entre 0 y 10 mg/ml. En todas ellas el disolvente es NaCl al 0'9 % y el volumen final de cada una debe ser de 2 ml.

¿Cómo preparar 2 diluciones de 0-20 mg/ml para hacer una buena determinación de la cantidad de proteínas que tenemos?

- ¿En qué se basa la cromatografía sobre papel? ¿Qué es el R_f?

En un experimento obtuvimos 4 compuestos (A, B, C, D) con un R_f de 0'9, 0'6, 0'4, 0'3 respectivamente ¿Qué conclusiones podemos obtener?

- ¿Para qué se utilizan: fenol, SDS, etanol, acetato sódico, PCA, difenilamina, en la purificación y determinación cuantitativa de ácidos nucleicos?
- ¿Cómo afecta a la actividad del enzima el volumen de enzima que vamos añadiendo? (hablar de las gráficas de la práctica).