

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO
JUNIO 2012

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, Y el alumno deberá escoger una de las opciones y resolver las cinco preguntas planteadas en ella, sin que pueda elegir preguntas de diferentes opciones. Cada pregunta puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

OPCIÓN A

Pregunta 1A.- Considere los elementos de número atómico $Z = 7, 9, 11$ y 16 .

- Escriba sus configuraciones electrónicas, el símbolo y grupo del Sistema Periódico al que pertenecen.
- Justifique cuál tendrá mayor y cuál tendrá menor primer potencial de ionización.
- Indique el compuesto formado entre los elementos de $Z = 9$ y $Z = 11$. Justifique el tipo de enlace
- Escriba la configuración electrónica del ión más estable del elemento $Z = 16$, e indique el nombre y el símbolo del átomo isoelectrónico.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a.

Z	Conf. Electrónica	Nombre	Símbolo	Grupo
7	$1s^2 2s^2 2p^3$	Nitrógeno	N	XV (nitrogenoideos)
9	$1s^2 2s^2 2p^5$	Flúor	F	XVII (halógenos)
11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Sodio	Na	I (Alcalinos)
16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	Azufre	S	XVI (Anfígenos)

b. El potencial de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón del estado fundamental de un átomo en estado gaseoso. En un periodo aumenta al aumentar la carga nuclear (aumentar Z), debido a que aumenta la fuerza de atracción del núcleo sobre los sus electrones, en un grupo aumenta al disminuir el radio, (disminuir Z), al disminuir la distancia al núcleo aumenta la fuerza de atracción.

Los metales tienen menor potencial de ionización que los no metales, y entre los no metales, el de mayor potencial de ionización es el F.

Menor \equiv Na

Mayor \equiv F

c. Fluoruro de sodio (NaF). Enlace iónico (Metal / No-Metal)

d. Anión Sulfuro S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ Isoelectrónico con el Argón (Ar).

Pregunta 2A.- Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de las especies: cloruro de sodio, acetato (etanoato) de sodio e hidróxido de sodio. Conteste de forma razonada:

- ¿Qué disolución tiene menor pH?
- ¿Qué disolución no cambia su pH al diluirla con agua?
- ¿Se producirá reacción si se mezclan las tres disoluciones?
- Cuál es la K_b de la especie básica más débil?

Dato. K_a (Ác. Acético) = $1,8 \times 10^{-5}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

- $NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ Sal neutra, ambos iones se comportan como conjugados débiles, no se hidrolizan. $pH = 7$.
- $CH_3 - COONa \xrightarrow{H_2O} CH_3 - COO^-(aq) + Na^+$ Sal básica. El ión acetato ($CH_3 - COO^-$) es una base conjugada fuerte (procede de ácido débil, K_a (Ác. Acético) = $1,8 \times 10^{-5}$), se hidroliza generando un pH básico. $CH_3 - COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3 - COOH + OH^-$ $pH > 7$.
- $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$ Base fuerte. $pH > 7$.

a. La disolución de NaCl, $pH = 7$

- b. La disolución de NaCl, las demás disoluciones, al diluirlas disminuirán su concentración de OH⁻, disminuyendo el valor del pH
- c. No se produce reacción, únicamente disminuiría el grado de hidrólisis del ión acetato por la presencia de una base fuerte (hidróxido de sodio).
- d. La base más débil es el ión acetato, su constante se obtiene teniendo en cuenta que el producto de constante de los pares conjugados es igual al producto iónico del agua ($K_w = 10^{-14}$)

$$K_b(\text{CH}_3 - \text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3 - \text{COOH})} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} \times$$

Pregunta 3A.- A partir de los valores de los potenciales estándar proporcionados en este enunciado, razone si cada de las siguientes es verdadera o falsa.

- a) Cuando se introduce una barra de cobre en una disolución de nitrato de plata, se recubre de plata.
- b) Los iones Zn²⁺ reaccionan espontáneamente con los iones Pb²⁺, al ser positivo el potencial resultante.
- c) Cuando se introduce una disolución de Cu²⁺ en un recipiente de plomo, se produce una reacción química.
- d) Cuando se fabrica una pila con los sistemas Ag⁺/Ag y Zn²⁺/Zn, el ánodo es el electrodo de plata
- Datos. E°(Ag⁺/Ag) = 0,80 V; E°(Zn²⁺/Zn) = -0,76 V; E°(Pb²⁺/Pb) = -0,14 V; E°(Cu²⁺/Cu) = 0,34 V

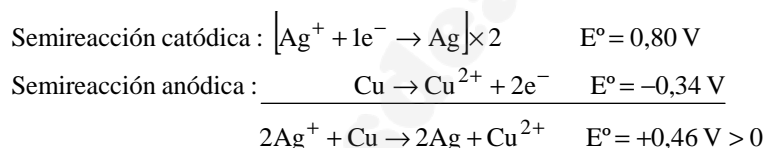
Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

Para que una reacción química sea espontánea, $\Delta G < 0$. En los procesos Red-Ox, la variación de energía libre se relaciona con el potencial del proceso:

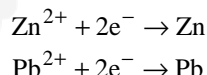
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ: \begin{cases} \text{Si } E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0 \text{ Reacción espontánea} \\ \text{Si } E^\circ < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ > 0 \text{ Reacción no espontánea} \end{cases}$$

a.

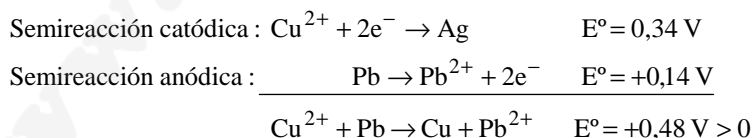


Verdadero

b. **Falso.** En las reacciones Red-Ox se necesita una reacción de reducción y una de oxidación. Con los datos propuestos en el enunciado, los dos iones que se proponen solo podrían reducirse.



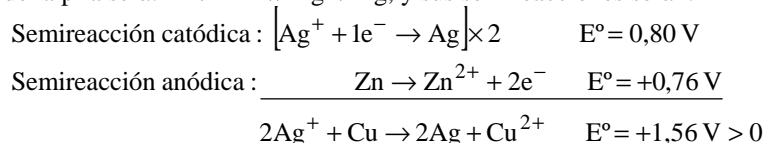
c.



Verdadero

d. Falso. En una pila galvánica, el cátodo debe ser el par de mayor potencial de reducción. En el caso propuesto E°(Ag⁺/Ag) = 0,80 V > E°(Zn²⁺/Zn) = -0,76 V, por lo tanto, el ánodo será el electrodo de zinc y el cátodo el electrodo de plata.

La notación de la pila será: Zn / Zn²⁺ // Ag⁺ / Ag, y sus semireacciones serán:

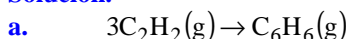


Pregunta 4A.- El método de Berthelot para la obtención del benceno (C_6H_6) consiste en hacer pasar acetileno (etino) a través de un tubo de porcelana calentado al rojo:

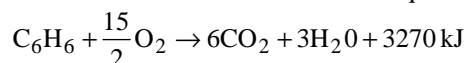
- Escriba y ajuste la reacción de obtención.
- Determine la energía (expresada en kJ) que se liberan en la combustión de 1 gramo de benceno.
- Calcula ΔH° de la reacción de formación del benceno a partir del acetileno.

Datos. Masas atómicas: H = 1 y C = 12. Entalpías de combustión ($kJ \cdot mol^{-1}$): Acetileno: -1300 ; Benceno: -3270 . Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a) y b) y 1 punto apartado c).

Solución.



b. Para hacer este apartado, recomiendo escribir la ecuación termoquímica de combustión.



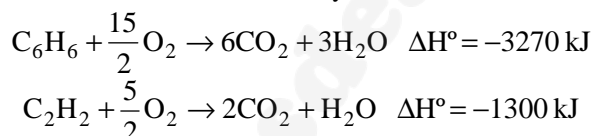
La ecuación termoquímica permite obtener el factor de conversión entre el benceno y el calor desprendido.

$$\frac{Q}{C_6H_6} = \frac{3270}{1} \Rightarrow \Delta Q = 3270 \cdot n(C_6H_6)$$

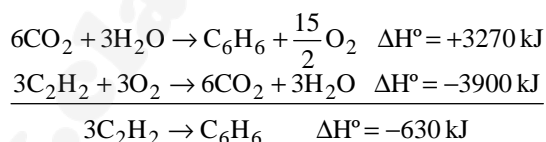
$$\Delta Q = 3270 \cdot n(C_6H_6) = 3270 \cdot \frac{m(C_6H_6)}{M(C_6H_6)} \quad M(C_6H_6) = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78 \text{ g/mol}$$

$$\Delta Q = 3270 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} = 41,92 \text{ kJ se desprenden}$$

c. Para calcular ΔH° de la reacción de obtención de benceno por el método de Berthelot, se aplica la ley de Hess, empleando las reacciones de combustión del benceno y acetileno.



Para obtener la reacción del método de Berthelot, se invierte el orden de la ecuación de combustión del benceno multiplicando por (-1) , se multiplica la reacción de combustión de acetileno por 3 y se suman las ecuaciones



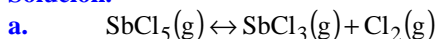
Pregunta 5A.- Se introducen 0,5 moles de pentacloruro de antimonio en un recipiente de 2 litros. Se calienta a $200^\circ C$ y una vez alcanzado el equilibrio, hay presentes 0,436 moles del compuesto. Todas las especies son gases a esa temperatura.

- Escriba la reacción de descomposición del pentacloruro de antimonio en cloro molecular y en tricloruro de antimonio.
- Calcula K_c para la reacción anterior.
- Calcule la presión total de la mezcla en el equilibrio.

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

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartado b) y c).

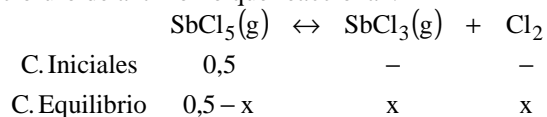
Solución.



b. Por la Ley de Acción de Masas, la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3] \cdot [Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

Para calcular las concentraciones en el equilibrio, se plantea el siguiente cuadro de reacción (mol), donde x representa los moles de pentacloruro de antimonio que reaccionan.



Por los datos del enunciado, se sabe que el número de moles de pentacloruro de antimonio en el equilibrio son 0,436.

$$0,5 - x = 0,436 \quad ; \quad x = 0,064 \text{ mol}$$

Conocidos los moles de todas la especies en el equilibrio, se calculan sus concentraciones, y con estas, el valor de la constante de equilibrio.

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{n(\text{SbCl}_5)}{V} = \frac{0,436}{2} = 0,218 \text{ mol/L} \quad ; \quad [\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{Eq}}}{V} = \frac{0,064}{2} = 0,032 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{0,032 \cdot 0,032}{0,436} = 4,7 \times 10^{-3}$$

c. La presión en el equilibrio se calcula mediante la ecuación de gases ideales con el número total de moles de la mezcla gaseosa.

$$n_T = n(\text{SbCl}_5)_{\text{eq}} + n(\text{SbCl}_3)_{\text{eq}} + n(\text{Cl}_2)_{\text{eq}} = 0,436 + 0,064 + 0,064 = 0,564 \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,564 \cdot 0,082 \cdot 473}{2} = 10,9 \text{ atm}$$

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Considere las sustancias Br₂, HF, Al y KI.

- a) Indique el tipo de enlace que presenta cada una de ellas.
- b) Justifique si conduce la corriente eléctrica a temperatura ambiente.
- c) Escriba la estructura de Lewis de aquellas que sean covalentes.
- d) Justifique si HF puede formar enlace de hidrógeno.

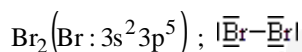
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

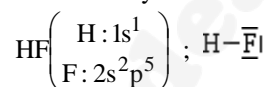
- a. - Br₂ No-metal/No-metal. Covalente apolar
- HF No-metal/No-metal. Covalente Polar
- Al Metal/Metal. Metálico
- KI Metal/No-metal. Iónico

b. Para que un compuesto sea conductor de la electricidad debe tener cargas o electrones libres, con libertad de movimiento. El Br₂ y el HF, por ser compuestos covalentes, tienen los pares de electrones localizados y no son conductores. El KI a temperatura ambiente es un sólido y tiene los iones dispuestos en posiciones fijas en la red cristalina, no conductor. El aluminio, por estar formado por enlace metálico tiene los electrones deslocalizados, con gran movilidad, es conductor.

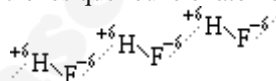
c. Br₂: Molécula diatómica homonuclear, cada átomo de bromo tiene 7 electrones en su última capa y necesita compartir uno para completarla:



HF: Molécula diatómica heteronuclear, el flúor tiene 7 electrones en su última capa y necesita compartir 1 electrón para completarla, el hidrógeno tiene 1 electrón y necesita compartir 1 electrón para completarla.



d. El enlace de hidrógeno entre dos átomos, requiere que el átomo unido al hidrógeno sea muy electronegativo y de tamaño pequeño, condiciones que reúne el átomo de flúor.



Pregunta 2B.- Para la reacción $A + B \rightarrow C$ se obtuvieron los siguientes resultados:

ENSAYO	[A] (mol·L ⁻¹)	[A] (mol·L ⁻¹)	v (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1º	0,1	0,1	x
2º	0,2	0,1	2x
3º	0,1	0,2	4x

- a) Determine la ecuación de velocidad.
- b) Determine las unidades de la constante cinética k.
- c) Indique cuál de los dos reactivos se consume más deprisa.
- d) Explique cómo se modifica la constante cinética, k, si se añade más reactivo B al sistema.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. Se aplica la ecuación de velocidad a los tres ensayos y por comparación se determina los ordenes parciales de reacción (α, β) y la constante cinética (k).

$$v = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$1^\circ \text{ Ensayo: } x = k \cdot [0,1]^\alpha [0,1]^\beta$$

$$2^\circ \text{ Ensayo: } 2x = k \cdot [0,2]^\alpha [0,1]^\beta$$

$$3^\circ \text{ Ensayo: } 4x = k \cdot [0,1]^\alpha [0,2]^\beta$$

$$\text{Comparando el } 2^\circ \text{ con el } 1^\circ, \text{ se calcula } \alpha: \frac{2x}{x} = \frac{k \cdot [0,2]^\alpha [0,1]^\beta}{k \cdot [0,1]^\alpha [0,1]^\beta}; \text{ simplificando } 2 = [2]^\alpha; \alpha = 1.$$

Comparando el 3° con el 1°, se calcula α : $\frac{4x}{x} = \frac{k \cdot [0,1]^\alpha [0,2]^\beta}{k \cdot [0,1]^\alpha [0,1]^\beta}$; simplificando $4 = [2]^\beta$; $\beta = 2$

La ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [A][B]^2$

- b. Las unidades de la constante se obtienen despejando de la ecuación de velocidad.

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} \Rightarrow |k| = \frac{|\text{velocidad}|}{|\text{concentración}|^3} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^3} = \text{mol}^{-2} \text{l}^2 \text{s}^{-1}$$

- c. Aplicando la definición de velocidad de reacción referida a cada reactivo, se puede obtener la relación entre sus velocidades relativas.

$$v = \frac{-1}{1} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{1} \frac{d[B]}{dt}$$

La velocidad de desaparición de A es igual a la velocidad de desaparición de B, por lo tanto se consumen a igual velocidad.

- d. La constante cinética no depende de las concentraciones de los reactivos.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Un aumento de la concentración de B no modifica el valor de la constante cinética

Pregunta 3B.- Escriba las reacciones y nombre los productos que correspondan a:

- La deshidratación del alcohol primario de 3 átomos de carbono.
- La oxidación del alcohol secundario de 3 átomos de carbono.
- La hidrogenación del alqueno de 3 átomos de carbono.
- La reducción del aldehído de 3 átomos de carbono.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{Q} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Reacción de deshidratación
1-PROPANOL PROPENO
- $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Ox}} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ Reacción de oxidación.
2-PROPANOL PROPANONA
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Adición electrófila
PROPENO PROPANO
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ Reacción de reducción.
PROPANAL 1-PROPANOL

Pregunta 4B.- Se quiere recubrir la superficie superior de una pieza metálica rectangular de 3 cm × 4 cm con una capa de níquel de 0,2 mm de espesor realizando la electrolisis de una sal de Ni²⁺.

- Escriba la semirreacción que se produce en el cátodo.
- Calcule la cantidad de níquel que debe depositarse.
- Calcule el tiempo que debe transcurrir cuando se aplica una corriente de 3 A.

Datos. Densidad del níquel = 8,9 g·cm⁻³; F = 96485 C; Masa atómica Ni = 58,7.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).

Solución.

- a. Semirreacción catódica: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

- b.
$$\left. \begin{array}{l} m(\text{Ni}) = V \cdot d \\ V(\text{Ni}) = 3 \times 4 \times 0,02 = 0,24 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} : m(\text{Ni}) = 0,24 \text{ cm}^3 \cdot 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 2,136 \text{ g}$$

c. Por factores de conversión: $\frac{e^-}{\text{Ni}} = \frac{2}{1} \Rightarrow n(e^-) = 2n(\text{Ni})$

$$\frac{Q}{F} = 2 \frac{m(\text{Ni})}{M_a(\text{Ni})} ; \frac{I \cdot t}{F} = 2 \frac{m(\text{Ni})}{M_a(\text{Ni})} ; t = 2 \frac{m(\text{Ni}) \cdot F}{M_a(\text{Ni}) \cdot I} = 2 \frac{2,136 \text{ g} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{58,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3 \frac{\text{C}}{\text{s}}} \approx 2341 \text{ s}$$

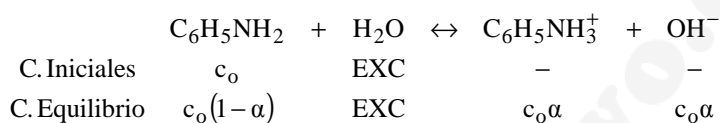
Pregunta 5B.- La anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) se disocia según el equilibrio $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ con un valor de $K_b = 4,3 \times 10^{-10}$. Calcule

- El grado de disociación y el valor de pH, para una disolución acuosa 5 M de anilina.
- Si 2 mL de esta disolución se diluye con agua hasta 1 L, calcule para la nueva disolución la concentración molar de anilina, su grado de disociación y el valor de pH.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

a. La anilina se disocia según el siguiente cuadro de reacción, donde c_0 representa la concentración inicial de anilina y α su grado de disociación.



Según la Ley de Dilución de Ostwald:

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}$$

Teniendo en cuenta el cuadro de reacción, K_b se puede expresar en función de c_0 y α :

$$K_b = \frac{c_0\alpha \cdot c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

Para ácidos y base con constante inferior a 10^{-5} , se puede simplificar la expresión mediante la siguiente hipótesis:

$$\text{Si } \alpha < 0,05 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1. K_b = c_0\alpha^2 ; \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,3 \times 10^{-10}}{5}} = 9,27 \times 10^{-6} < 0,05 \text{ se acepta la hipótesis.}$$

$$\alpha = 9,27 \times 10^{-4} \%$$

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = 5 \cdot 9,27 \times 10^{-6} = 4,6 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(4,6 \times 10^{-5}) = 4,3 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

b. En un proceso de dilución, el número de moles de soluto permanece constante.

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_i = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_f$$

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f ; 5 \cdot 2 \times 10^{-3} = M_f \cdot 1$$

$$M_f = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} = \sqrt{\frac{4,3 \times 10^{-10}}{0,01}} = 2,07 \times 10^{-4} ; \alpha = 0,02 \%$$

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = 0,01 \cdot 2,07 \times 10^{-4} = 2,07 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,07 \times 10^{-6}) = 5,7 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,7 = 8,3$$