

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOGSE)
Curso 2007-2008 (Septiembre)

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos partes. En la primera parte se propone un conjunto de cinco cuestiones de las que el alumno resolverá únicamente tres. La segunda parte consiste en dos opciones de problemas, A y B. Cada una de ellas consta de dos problemas; el alumno podrá optar por una de las opciones V resolver los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir un problema de cada opción. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

PRIMERA PARTE

Cuestión 1.- A las siguientes especies: X^- , Y y Z^+ , les corresponden los números atómicos 17, 18 y 19, respectivamente.

- Escriba la configuración electrónica de cada una de ellas.
- Ordene razonadamente, de menor a mayor, las diferentes especies según su tamaño y su energía de ionización.
- ¿Qué especies son X^- e Y ?
- ¿Qué tipo de enlace presenta ZX ? Describa brevemente las características de este enlace.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Para hacer la configuración electrónica de los iones habrá que tener en cuenta la carga del ión. Para cationes (+), el número de electrones será $Z - q$, para aniones (-), el número de electrones será $Z + |q|$.

- X^- ($Z = 17$): $1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^{5+1} = 1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^6$
- Y ($Z = 18$): $1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^6$
- Z^+ ($Z = 19$): $1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^6; 4s^{1-1} = 1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^6$

b. Por tratarse de especies isoelectrónicas (igual número de electrones), ambas propiedades dependerán de la carga número protones del núcleo (Z), a mayor Z mayor carga nuclear y por tanto mayor fuerza de atracción sobre los electrones, por lo tanto menor tamaño y mayor energía para extraerlos

- Radio atómico: $Z^+ < Y < X^-$
- Energía de ionización: $Z^+ > Y > X^-$

c. Según el número atómico, y en el caso de ión su carga, corresponden a:

- X^- ($Z = 17$) \equiv Cl^- (Cloruro)
- Y ($Z = 18$) \equiv Ar (Argón)

d. KCl . **Enlace iónico**, caracterizado porque la fuerza atractiva es de tipo electrostático. Los átomos que forman el enlace ceden y captan electrones convirtiéndose en iones de diferente signo que quedan unidos por fuerzas del tipo Coulomb. A temperatura ambiente son sólidos, forman redes cristalinas, son duros pero frágiles, tienen puntos de fusión y ebullición elevados y son conductores de segunda clase, es decir, solo conducen la electricidad fundidos o disueltos.

Cuestión 2.- Dadas las siguientes moléculas: CH₄, NH₃, SH₂, BH₃.

- Justifique sus geometrías moleculares en función de la hibridación del átomo central.
- Razone qué moléculas serán polares y cuáles apolares.
- ¿De qué tipo serán las fuerzas intermoleculares en el CH₄?
- Indique, razonadamente, por qué el NH₃ es el compuesto que tiene mayor temperatura de ebullición.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. - CH₄: **Hibridación sp³** en el átomo central (C). Cada uno de los cuatro orbitales híbridos forma un enlace σ con cada átomo de hidrógeno. Geometría **tetraédrica**.

- NH₃: **Hibridación sp³** en el átomo central (N). Tres de los cuatro orbitales híbridos forma un enlace σ con cada átomo de Hidrógeno el otro orbital híbrido queda ocupado por un par de electrones no compartidos. Geometría **piramidal**, ocupando el nitrógeno el vértice de la pirámide.

- SH₂: **Hibridación sp³** en el átomo central (S). Dos de los cuatro orbitales híbridos forma un enlace σ con cada átomo de Hidrógeno los otros orbitales híbridos queda ocupado por un par de electrones no compartidos. Geometría **plano angular**.

- BH₃: **Hibridación sp²**, el átomo de boro se comporta como hipovalente (completa con 6 e⁻). Cada uno de los tres orbitales híbridos forma un enlace σ con los átomos de hidrógeno. Geometría **trigonal plana**.

b. La polaridad de una molécula depende del momento dipolar de sus enlaces (diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman), y de la geometría molecular, dado el carácter vectorial de la magnitud que la define.

- **Polares: NH₃ y SH₂**. Los enlaces N ← H y S ← H son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que lo forman, y la geometría molecular no consigue anular los momentos dipolares de los enlaces. Además en estas dos moléculas existen pares de electrones no compartido en el átomo central que favorecen su polaridad.

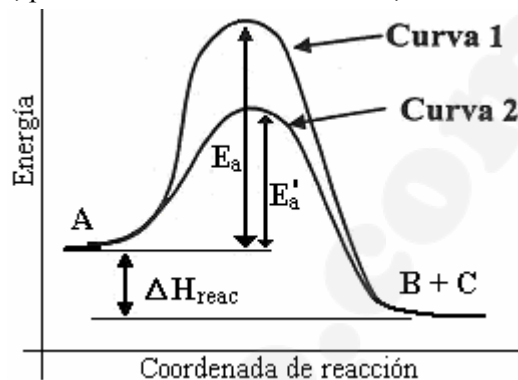
- **Apolares: CH₄ y BH₃**. Los enlaces C ← H están polarizados ($\chi_e(\text{C}) > \chi_e(\text{H})$), pero la geometría molecular compensa unos con otros. Los enlaces B – H son muy poco polares ($\chi_e(\text{B}) \approx \chi_e(\text{H})$), y además la geometría compensa los pequeños momento dipolares de los enlaces.

c. Por tratarse de una molécula covalente, las fuerzas de interacción entre ellas serán del tipo **Van der Waals**, por ser apolar serán de **dispersión** (dipolo instantáneo).

d. Es debido a la formación de **enlaces de hidrógeno** entre las moléculas de NH₃.

Cuestión 3.- Considerando el diagrama de energía que se muestra, para la reacción $A \longrightarrow B + C$, conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?
- ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?
- ¿Qué les sucederá a las constantes de reacción si se aumenta la temperatura?
- ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?



Solución.

a. El uso de catalizadores. Los catalizadores son sustancias ajenas a la reacción que no se alteran en el proceso y que la presencia de pequeñas cantidades modifica la velocidad de reacción disminuyendo (catalizador positivo) o aumentando (catalizador negativo) la energía de activación del proceso, sin alterar las variaciones de las funciones de estado.

b. La curva dos. A menor energía de activación aumenta el número de choques efectivos y aumenta la velocidad de reacción.

Otra forma de razonarlo es mediante la ecuación de Arrhenius ($k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$) y la ecuación integrada de velocidad ($v = k \cdot |A|^n$). La constante de velocidad es exponencialmente inversa a la energía de activación. Si E_a disminuye, la constante de velocidad aumenta y según la ecuación de integrada, la velocidad aumenta.

c. Según la ecuación de Arrhenius ($k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$), la constante de velocidad es exponencialmente directa a la temperatura. Si la T aumenta, la constante también aumenta.

d. El contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos, según pone de manifiesto el perfil de la reacción, por lo tanto en el transcurso de la reacción se desprenderá calor. Reacción EXOTÉRMICA ($\Delta H_R < 0$).

Cuestión 4.- En una pila electroquímica, el ánodo está formado por una barra de cobre sumergida en una disolución acuosa de nitrato de cobre (II), mientras que el cátodo consiste en una lámina de plata sumergida en una disolución acuosa de nitrato de plata.

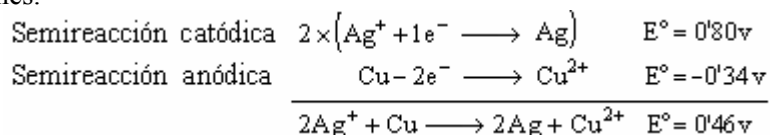
- Formule las semirreacciones del ánodo y del cátodo.
- Formule la reacción global iónica y molecular de la pila.
- Explique de forma justificada por qué se trata de una pila galvánica.
- Indique razonadamente el signo de ΔG° para la reacción global.

Datos. $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

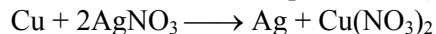
Solución.

a. Semirreacción anódica (Oxidación): $\text{Cu} - 2e^- \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$
Semirreacción catódica (Reducción): $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$

b. La reacción iónica global se obtiene combinando adecuadamente las dos semireacciones para eliminar los electrones.



Reacción molecular. Teniendo en cuenta los iones portadores (nitratos NO_3^-):



c. Es una pila galvánica porque es un sistema que permite obtener energía eléctrica a partir de energía química (reacción de oxidación/reducción). La energía eléctrica se obtiene como resultado de dos reacciones parciales (semireacciones). Semirreacción de oxidación (pérdida de e^-) y semirreacción de reducción (ganancia de electrones), que se llevan cabo en compartimentos independientes llamados electrodos que están unidos mediante una sustancia conductora en el denominado puente salino. Cuando los electrodos de la pila se ponen en contacto mediante un circuito externo, comienza la generación de energía eléctrica, transfiriéndose electrones del ánodo al cátodo de forma espontánea.

d. La variación de la energía libre de una pila es función del potencial de la pila según:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

Si $E^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$ y el proceso es espontáneo

$$E^\circ = 0,46 \text{ V} \Rightarrow \Delta G^\circ < 0. \text{ ESPONTÁNEO}$$

Cuestión 5.- Para el siguiente compuesto: $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$



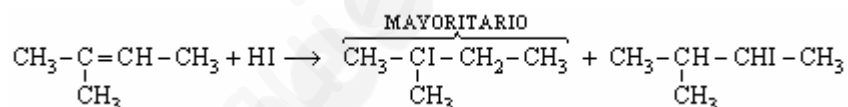
- Indique su nombre sistemático
- Escriba su reacción con yoduro de hidrógeno e indique el nombre del producto mayoritario
- Formule y nombre los isómeros de posición del compuesto del enunciado.

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

Solución.

a. 2-metil, 2-buteno

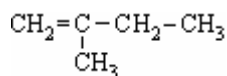
b.



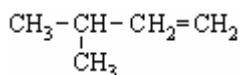
Mayoritario: 2-Yodo, 2-metil butano

c. Isómeros de posición: Igual función química pero distinta posición del grupo funcional.

- 2-Metil 1-buteno



- 3-Metil 1 buteno



SEGUNDA PARTE

OPCIÓN A

Problema 1.- Para la reacción de hidrogenación del eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), determine:

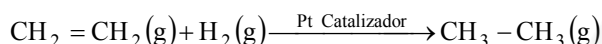
- La entalpía de reacción a 298 K.
- El cambio de energía Gibbs de reacción a 298 K.
- El cambio de entropía de reacción a 298 K.
- El intervalo de temperaturas para el que dicha reacción no es espontánea.

Datos a 298 K	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$
ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	52,3	-84,7
ΔG_f° (kJ·mol ⁻¹)	68,1	-32,9

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

Solución.

Para la reacción:



Se pide:

- a.** ΔH_R° : Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales y finales.

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{Productos})_i - \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{Reactivos})_i$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2))$$

Por tratarse de un elemento en estado natural, la entalpía de formación del hidrógeno gaseoso es nula.

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = -84,7 - 52,3 = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción EXOTÉRMICA.

- b.** ΔG_R° : Al igual que en el caso de la entalpía, la energía libre de Gibbs es una función de estado y por tanto sus variaciones se calculan con la misma expresión aplicada a la energía libre.

$$\Delta G_R^\circ = \sum v_i \Delta G_f^\circ(\text{Productos})_i - \sum v_i \Delta G_f^\circ(\text{Reactivos})_i$$

También en este caso, la energía libre de formación de los elementos en estado natural es nula.

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = -32,9 - 68,1 = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción ESPONTÁNEA.

- c.** ΔS_R° : Se calcula a partir de la definición de energía libre.

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

Despejando la variación de entropía:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-137 - (-101)}{298} = -0,120 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -120 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Reacción con DISMINUCIÓN DE DESORDEN

- d.** Por $\Delta H_R < 0$ y $\Delta S_R < 0$, a temperaturas bajas la reacción es espontánea (predomina ΔH) y a temperaturas altas no espontánea (predomina $-T\Delta S$). La temperatura a la que se produce el cambio de espontaneidad se denomina temperatura de equilibrio y se calcula teniendo en cuenta que $\Delta G = 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad T_{\text{Eq}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-137 \text{ kJ mol}^{-1}}{-0,120 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 1134 \text{ K}$$

La reacción no es espontánea $T > 1134 \text{ K}$

Problema 2.- Una disolución acuosa de amoníaco de uso doméstico tiene una densidad de $0,962 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$ y una concentración del 6,5 % en peso. Determine:

- La concentración molar de amoníaco en dicha disolución.
- El pH de la disolución.
- El pH de la disolución resultante al diluir 10 veces.

Datos. Masas atómicas: N = 14, H = 1; $K_b(\text{amoníaco}) = 1,8 \times 10^{-5}$.

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

Solución.

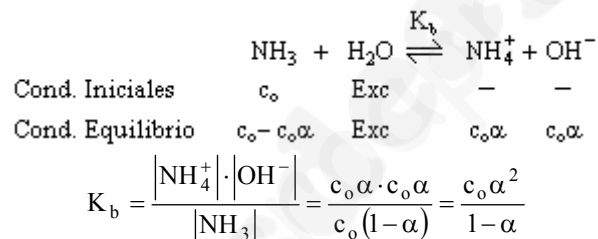
a. Para calcular la concentración de la disolución conocida su densidad y riqueza (% en peso) se elige un volumen cualquiera, con la densidad se calcula la masa de la disolución. La masa de la disolución y la riqueza permiten calcular la masa de soluto que dividida por su masa molecular se transforma en los moles de soluto. Dividiendo los moles de soluto entre el volumen inicial en litros se obtiene la concentración molar de la disolución.

$$\text{Para } V = 1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3: m_{d+s} = V_{d+s} \cdot d_{d+s} = 1000 \text{ cm}^3 \cdot 0,962 \text{ gr cm}^{-3} = 962 \text{ gr}$$

$$m_s = m_{d+s} \frac{R}{100} = 962 \cdot \frac{6,5}{100} = 62,5 \text{ gr NH}_3 \quad n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{62,5 \text{ gr}}{17 \text{ gr mol}^{-1}} = 3,68 \text{ mol}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{n}{V(L)} = \frac{3,68 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 3,68 \text{ M}$$

b. Por tratarse de un ácido débil mantiene un equilibrio de disociación regido por la constante de basicidad (K_b).



Hipótesis: Si $\alpha < 0,05 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$

$$K_b = c_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{3,68}} = 2,2 \cdot 10^{-3} < \alpha$$

Se acepta la hipótesis

Conocido el grado de disociación se calcula la concentración de OH^- .

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = 3,68 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} = 0,14 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,14) = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

c. Igual que en el caso anterior solo que cambiando la concentración inicial del amoníaco por haberse diluido.

En una dilución, el número de moles de soluto no varía.

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

Teniendo en cuenta que $V_f = 10V_i$

$$M_f = \frac{M_i}{10} = \frac{3,68}{10} = 0,368 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = c_0 \cdot \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} = 3,68 \cdot \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,368}} = 3,68 \cdot \sqrt{7 \cdot 10^{-3}} = 2,57 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,57 \cdot 10^{-3}) = 2,6 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,6 = 11,4$$

OPCIÓN B

Problema 1.- El valor de la constante de equilibrio a 700 K para la reacción $2\text{HI}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ es 0,0183. Si se introducen 3,0 moles de HI en un recipiente de 5 L que estaba vacío y se deja alcanzar el equilibrio:

- a) ¿Cuántos moles de I_2 se forman?
- b) ¿Cuál es la presión total?
- c) ¿Cuál será la concentración de HI en el equilibrio si a la misma temperatura se aumenta el volumen al doble?

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

Puntuación máxima por apartado: a) 1 punto, b) y c) 0,5 puntos.

Solución.

a. Equilibrio homogéneo en fase gaseosa del que se conoce los moles iniciales de yoduro de hidrogeno y la constante de equilibrio. Teniendo en cuenta la estequiometria de reacción, si $2x$ son los moles de yoduro de hidrógeno disociado, x serán los moles de yodo e hidrógeno formados, el cuadro de reacción queda de la siguiente forma:

	$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$		
Cond. iniciales (moles)	3	-	-
Cond. equilibrio (moles)	$3 - 2x$	x	x

Según la ley de acción de masas: $K = \frac{|\text{H}_2| \cdot |\text{I}_2|}{|\text{HI}|^2}$

Debido a que en el equilibrio no hay variación en el número de moles gaseosos entre reactivos y productos, la constante se puede expresar en función del número de moles.

$$K = \frac{\frac{n(\text{H}_2)}{V} \cdot \frac{n(\text{I}_2)}{V}}{\left(\frac{n(\text{HI})}{V}\right)^2} = \frac{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{I}_2)}{(n(\text{HI}))^2} = \frac{x \cdot x}{(3 - 2x)^2} = \frac{x^2}{(3 - 2x)^2} = \left(\frac{x}{3 - 2x}\right)^2$$

Operando se despeja x

$$K = \left(\frac{x}{3 - 2x}\right)^2 \Rightarrow \frac{x}{3 - 2x} = \sqrt{K} \Rightarrow x = \frac{3\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}} = \frac{3\sqrt{0,0183}}{1 + 2\sqrt{0,0183}} = 0,32 \text{ moles de } \text{I}_2$$

b. La presión de equilibrio se calcula mediante la ecuación de gases ideales teniendo en cuenta que, en el proceso de disociación no hay variación del número de moles entre productos y reactivos, y por tanto, el número de moles gaseosos en el equilibrio coinciden con el número de moles iniciales.

$$P_{\text{Eq}} = \frac{n_{\text{Eq}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_o \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 700 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 34,44 \text{ atm}$$

c. El equilibrio no se modifica por variaciones de presión o de volumen ya que $\Delta n(\text{g}) = 0$, pero al aumentar el volumen, disminuye la concentración.

$$|\text{HI}| = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{3 - 2x}{2V_o} = \frac{3 - 2 \cdot 0,32}{2 \cdot 5} = 0,236 \text{ mol L}^{-1}$$

Problema 2.- El ácido clorhídrico se obtiene industrialmente calentando cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado.

- Formule y ajuste la reacción que tiene lugar.
- ¿Cuántos kilogramos de ácido sulfúrico de una concentración del 90 % en peso se necesitará para producir 100 kg de ácido clorhídrico concentrado al 35 % en peso?
- ¿Cuántos kilogramos de cloruro de sodio se emplean por cada tonelada de sulfato de sodio obtenido como subproducto?

Datos. Masas atómicas: H = 1, O = 16; Na = 23; S = 32; Cl = 35,5.

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

Solución.



b. Por estequiometría de la reacción:

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HCl}} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \frac{m(\text{HCl})_{\text{Puro}}}{M(\text{HCl})} = \frac{1}{2} \frac{m(\text{HCl}) \cdot \frac{R}{100}}{M(\text{HCl})} = \frac{1}{2} \frac{100 \times 10^3 \cdot \frac{35}{100}}{36,5} = 0,48 \times 10^3 \text{ moles}$$

Conocido el número de moles de ácido sulfúrico se calcula la masa de ácido puro.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Puro}} = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,48 \times 10^3 \text{ mol} \cdot 98 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 47 \times 10^3 \text{ gr} = 47 \text{ Kg}$$

Conocida la masa de ácido puro se calcula la de impuro.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Puro}}}{R} \cdot 100 = \frac{47}{90} \cdot 100 = 52,2 \text{ Kg}$$

c. Por estequiometría:

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{1} \Rightarrow n(\text{NaCl}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 2 \cdot \frac{1000 \times 10^3 \text{ gr}}{142 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 14 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = 14 \times 10^3 \text{ mol} \cdot 58,5 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 824 \times 10^3 \text{ gr} = 824 \frac{\text{Kg}}{\text{Tm Na}_2\text{SO}_4}$$