# UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO

Curso 2009-2010

## MATERIA: QUÍMICA. Fase general

**INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN**

La prueba consta de dos opciones, A y B, y el alumno deberá optar por una de las opciones y resolver las tres cuestiones y los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir cuestiones o problemas de diferentes opciones. 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.**

## OPCIÓN A

**Cuestión 1A.** El elemento de número atómico 12 se combina fácilmente con el elemento de número atómico 17. Indique:

- **a)** La configuración electrónica de los dos elementos en su estado fundamental.
- **b)** El grupo y periodo al que pertenece cada uno.
- **c)** El nombre y símbolo de dichos elementos y del compuesto que pueden formar.
- **d)** El tipo de enlace y dos propiedades del compuesto formado.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** Z = 12: $1s^2$; $2s^2p^6$; $3s^2$

Z = 12: $1s^2$; $2s^2p^6$; $3s^2p^5$

**b.** Z = 12: $\begin{cases} \text{Grupo}: 2 \text{ Terreos} \\ \text{Periodo}: 3 \end{cases}$

Z = 17: $\begin{cases} \text{Grupo}: 17 \text{ Halogenos} \\ \text{Periodo}: 3 \end{cases}$

**c.** Z = 12: Magnesio (Mg).

Z = 17: Cloro (Cl).

Cloruro magnésico ($MgCl_2$).

**d.** Compuesto formado por enlace iónico. A temperatura ambiente es un sólido formado por cristales iónicos, es duro, frágil, con temperatura de fusión elevada, soluble en agua y en disolventes polares y es conductor de 2ª especie, es decir, conduce la corriente en disolución o fundido pero no la conduce en estado sólido.

**Cuestión 2A.** Considere los ácidos orgánicos monopróticos: úrico, benzoico, láctico y butanoico.

- **a)** Ordénelos en orden creciente de acidez en disolución acuosa.
- **b)** Justifique cuál de sus bases conjugadas tiene menor valor de $K_b$.
- **c)** Justifique cuál será la base conjugada más fuerte.
- **d)** Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido butanoico.

Datos. $K_a$ (úrico) = $5{,}1\times10^{-6}$; $K_a$ (benzoico) = $6{,}6\times10^{-5}$; $K_a$ (láctico) = $1{,}4\times10^{-4}$; $K_a$ (butanoico) = $1{,}5\times10^{-5}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** A mayor acidez mayor disociación, y a mayor disociación mayor constante de acidez, por tanto el orden creciente de acidez coincide con el orden creciente de constante de acidez (a mayor constante mayor acidez).

Ácido úrico < Ácido butanoico < Ácido benzoico < Ácido láctico

**b.** La fortaleza de un ácido y de su base conjugada son inversamente proporcionales. A mayor constante de un ácido, menor constante de su base conjugada.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

La base conjugada con menor constante será la del ácido de mayor constante: la base conjugada del ácido láctico.

**c.** La base conjugada más fuerte será la de mayor constante y procederá del ácido más débil y por tanto del de menor constante de acidez: la base conjugada más fuerte será la base conjugada del ácido úrico.

**d.** $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$

**Cuestión 3A.** Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

**a)** En una pila galvánica, la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.

**b)** En la pila Daniell, la reducción de los cationes $Cu^{2+}$ tiene lugar en el polo positivo de la pila.

**c)** En una pila galvánica, el polo negativo recibe el nombre de cátodo.

**d)** En la pila Daniell, la oxidación del Zn tiene lugar en el ánodo.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** **FALSO.** La reacción de reducción tiene lugar en el cátodo y la de oxidación en el ánodo.

**b.** **VERDADERO.** La reducción en una pila Daniell se lleva a cabo en el cátodo cuando los cationes $Cu^{2+}$ presente en el electrolito se adhieren sobre el electrodo aceptando dos electrones y cargando al electrodo positivamente.

**c.** **FALSO.** En una pila el polo negativo es el ánodo.

**d.** **VERDADERO.** El Zn metálico que se encuentra en el electrodo se oxida a $Zn^{2+}$ cediendo sus electrones a la barra (ánodo) que se carga negativamente y pasando el a la disolución en forma iónica ($Zn^{2+}$).

**Problema 1A.** Sabiendo que se desprenden 890,0 kJ por cada mol de $CO_2$ producido según la siguiente reacción:

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)\text{ , calcule:}$$

**a)** La entalpía de formación del metano.

**b)** El calor desprendido en la combustión completa de un 1 kg de metano.

**c)** El volumen de $CO_2$, medido a 25°C y 1 atm, que se produce en la combustión completa de 1 kg de metano

Datos. $R = 0{,}082\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Masas atómicas: C = 12; H = 1;

Entalpías de formación estándar ($\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$): $H_2O\,(l) = -285{,}8$; $CO_2\,(g) = -393{,}5$.

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

**Solución.**

**a.** Teniendo en cuenta que por cada mol de metano que se quema se obtiene un mol de $CO_2$, la entalpía de combustión del metano es de $-890\ \text{kJ mol}^{-1}$ (el signo negativo es por que se desprende).

Por ser la entalpía una función de estado y por tanto sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales (reactivos) y finales (productos) y, conocida la entalpía de combustión del metano, su entalpía de formación se puede obtener a partir de la reacción de combustión.

$$\Delta H_C(CH_4) = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}(\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}(\text{Reactivos})$$

$$-890 = -393{,}5 + 2\cdot(-285{,}8) - \Delta H_f(CH_4)$$

$$\Delta H_f(CH_4) = -75{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

*Los elementos en estado natural tienen entalpía de formación nula.

**b.** $CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 890\ \text{kJ}$

Según la estequiometria del proceso termoquímico:

$$\frac{Q}{CH_4} = \frac{890}{1} \Rightarrow \Delta Q = 890 \cdot n(CH_4)$$

$$n(CH_4) = \frac{m(CH_4)}{M(CH_4)}\frac{1000\ \text{gr}}{16\ \text{gr mol}^{-1}} = 62{,}5\ \text{mol}$$

$$\Delta Q = 890\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\cdot 62{,}5\ \text{mol} = 55.625\ \text{kJ}$$

**c.** Según la estequiometria de la reacción:

$$\frac{CO_2}{CH_4} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(CO_2) = n(CH_4) = 62{,}5\ \text{mol}$$

Conocido el número de moles de $CO_2$ su volumen se calcula mediante la ecuación de gases ideales.

$$PV = nRT \;\; ; \;\; V = \frac{nRT}{P} = \frac{62{,}5\ \text{mol} \cdot 0{,}082 \dfrac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1527{,}25\ \text{L}$$

**Problema 2A.** En un reactor se introducen 5 moles de tetraóxido de di nitrógeno gaseoso, que tiene en el recipiente una densidad de $2{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Este compuesto se descompone según la reacción $N_ZO_4$ (g) ↔ 2 $NO_2$ (g), y en el equilibrio a 325 K la presión es 1 atm. Determine en estas condiciones:

**a)** El volumen del reactor.

**b)** El número de moles de cada componente en el equilibrio.

**c)** El valor de la constante de equilibrio $K_p$

**d)** El valor de la constante de equilibrio $K_c$

Datos. R = 0,082 $\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Masas atómicas: N = 14; O = 16

Puntuación máxima por 'apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** Aplicando la definición de densidad a las condiciones iniciales del reactor (solo hay $N_2O_4$), se obtiene el volumen del reactor.

$$d = \frac{m}{V} \;\; ; \;\; V = \frac{m}{d} = \frac{n(N_2O_4) \cdot M(N_2O_4)}{d} = \frac{5\ \text{mol} \cdot 92 \dfrac{\text{g}}{\text{mol}}}{2{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}} = 200\ \text{L}$$

**b.** Si se define x como el número de moles de $N_2O_4$ que se disocian, el cuadro de reacción queda:

| | $N_2O_4(g)$ | ⇌ | $2NO_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| Cond. Iniciales (moles) | 5 | | – |
| Cond. Equilibrio (moles) | 5 – x | | 2x |

Las condiciones del sistema en el punto de equilibrio (V = 200 L; P = 1 atm; T = 298 K), permiten calcular el número de moles totales.

$$n_T = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1\ \text{atm} \cdot 200\ \text{L}}{0{,}082 \dfrac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 298\ \text{K}} = 7{,}5\ \text{mol}$$

$$n_T = n(N_2O_4) + n(NO_2) = 5 - x + 2x = 5 + x = 7{,}5$$

$$x = 2{,}5\ \text{mol}$$

$$n(N_2O_4) = 5 - 2{,}5 = 2{,}5\ \text{mol}$$

$$n(NO_2) = 2 \cdot 2{,}5 = 5\ \text{mol}$$

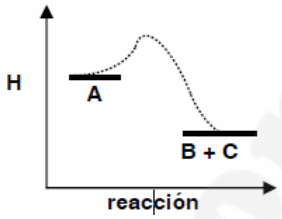
**c.** $$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

$$\left.\begin{aligned} P(NO_2) &= \frac{n(NO_2) \cdot RT}{V} = \frac{5 \cdot 0{,}082 \cdot 325}{200} = 0{,}666\ \text{atm} \\ P(N_2O_4) &= \frac{n(NO_2) \cdot RT}{V} = \frac{2{,}5 \cdot 0{,}082 \cdot 325}{200} = 0{,}333\ \text{atm} \end{aligned}\right\} : K_p = \frac{0{,}666^2}{0{,}333} = 1{,}33$$

**d.** $$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1{,}33}{(0{,}082 \cdot 325)^{2-1}} 0{,}05$$

www.yoquieroaprobar.es

# OPCIÓN B




**Cuestión 1B** El diagrama energético adjunto corresponde a una reacción química $A \leftrightarrow B + C$, para la cual $\Delta S = 60\,J \cdot K^{-1}$ y el valor absoluto de la variación de entalpía es $|\Delta H| = 45\,kJ$ .

**a)** Justifique si la reacción es espontánea a 25°C.

**b)** Indique si un aumento de temperatura aumentará más la velocidad de la reacción directa $A \rightarrow B + C$ o de la reacción inversa $B + C \rightarrow A$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

**Solución.**

**a.** La espontaneidad de una reacción está relacionada con el signo de la variación de energía libre del proceso.

- Sí $\Delta G > 0$. Proceso no espontáneo.
- Sí $\Delta G = 0$. Equilibrio.
- Sí $\Delta G < 0$. Proceso espontáneo

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

Según el diagrama energético H(Productos) < H(Reactivos), y por ser una función de estado:

$$\Delta H_R = \sum H(\text{Productos}) - \sum H(\text{Reactivos}) < 0$$

$$\Delta H_R = -45\,kJ$$

$$\Delta G = -45 - T \cdot 60 \times 10^{-3} = -45 - 60 \times 10^{-3} T < 0 \text{ a cualquier T}$$

La reacción es espontánea a cualquier temperatura

**b.** Cuando el sistema está en equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa están igualadas (equilibrio dinámico). Al aumentar la temperatura el sistema tiende a desplazarse en el sentido endotérmico (evoluciona en contra de la perturbación consumiendo calor), teniendo en cuenta que la reacción es exotérmica ($\Delta H = -45$ kJ < 0), el sistema se desplaza hacia la derecha (reactivos) y por tanto aumentará más la velocidad de reacción inversa que la directa.

**Cuestión 2B.** Considerando el equilibrio existente entre el oxígeno molecular y el ozono, de acuerdo a la reacción $3O_2\,(g) \leftrightarrow 2O_3\,(g)$, cuya entalpía de reacción $\Delta H_r = 284$ kJ, justifique:

**a)** El efecto que tendría sobre el equilibrio un aumento de la presión del sistema.

**b)** El efecto que tendría sobre la cantidad de ozono en el equilibrio una disminución de la temperatura.

**c)** El efecto que tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador.

**d)** El efecto que tendría sobre la constante de equilibrio $K_p$ añadir más ozono al sistema.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

Según Le Chàtelier, si un sistema químico en equilibrio experimenta un cambio en la concentración, temperatura, volumen, o la presión parcial, entonces el equilibrio se desplaza para contrarrestar el cambio impuesto y restablecer el equilibrio.

**a.** Un aumento de presión tenderá a llevar al sistema hacia donde menos volumen ocupe y de esta forma contrarrestar el aumento de presión, aplicado al equilibrio oxígeno/ozono, el sistema se desplazará hacia la derecha, aumentando la concentración de ozono y disminuyendo la de oxígeno.

**b.** Al disminuir la temperatura el sistema evoluciona en el sentido en el que produzca calor (sentido exotérmico), teniendo en cuenta que la reacción es endotérmica ($\Delta H = 284$ kJ > 0), el sentido exotérmico es hacia la izquierda, aumentando la concentración de oxígeno y disminuyendo la de ozono.

**c.** Los Catalizadores son sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que la reacción experimenten alteración permanente alguna manteniendo las condiciones iniciales y finales, por lo tanto su adición no perturba el equilibrio.

**d.** Las constantes de equilibrio solo son función de la temperatura, un aumento de la concentración de ozono modificará el cociente de reacción obligando al sistema a evolucionar en contra de dicho aumento pero no modificara el valor de $K_p$.

www.yoquieroaprobar.es

**Cuestión 3B.** Escriba las reacciones que se producen a partir de etanol en los siguientes casos y nombre los productos obtenidos:

**a)** Deshidratación con ácido sulfúrico en caliente.

**b)** Reacción con cloruro de hidrógeno.

**c)** Reacción con ácido propanoico.

**d)** Oxidación fuerte.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** Reacción de deshidratación del etanol en presencia de ácido sulfúrico obteniendo eteno.

$$CH_3 - CH_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow{Q} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

**b.** Reacción de sustitución. El etanol en presencia de cloruro de hidrógeno se transforma en cloro-etano.

$$CH_3 - CH_2OH + HCl \xrightarrow{Q} CH_3 - CH_2Cl + H_2O$$

**c.** Reacción de esterificación. Adición con eliminación. Etanol más ácido propanoico se obtiene propanoato de etilo y agua.

$$CH_3 - CH_2OH + CH_3 - CH_2 - COOH \xrightarrow{Q} CH_3 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

**d.** Reacción de oxidación.

$$CH_3 - CH_2OH + O_2 \xrightarrow{Q} CH_3 - COOH + H_2O$$

**Problema IB.** Se realiza la electrolisis de $CaCl_2$ fundido.

**a)** Formule las semirreacciones que se producen en el cátodo y en el ánodo.

**b)** ¿Cuántos litros de cloro molecular, medidos a 0 °C y 1 atm, se obtienen haciendo pasar una corriente de 12 A durante 8 horas?

**c)** ¿Durante cuántas horas debe estar conectada la corriente de 12 A para obtener 20 gramos de calcio?

Datos. $R = 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $F = 96485\ C$; Masa atómica Ca = 40

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

**Solución.**

**a.** - Semireaación catódica: Los cationes calcio (II) se reducen a calcio metálico

$$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$$

- Semireacción anódica: Los iones cloruro se oxidan y forman cloro molecular

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

**b.** Si nos fijamos en la estequiometria de la semireacción anódica: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

$$\frac{Cl_2}{e} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(Cl_2) = \frac{1}{2} n(e^-)$$

El número de moles de electrones se calcula dividiendo la carga que atraviesa el sistema ($Q = I \cdot t$) y la carga que tiene un mol de electrones ($F = N_A \cdot q_e = 6{,}023 \times 10^{23}\ e^-/mol \cdot 1{,}6 \times 10^{-19}\ C/e^- \approx 96.485\ C/mol$).

$$n(Cl_2) = \frac{1}{2} n(e^-) = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q}{F} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1}{2} \cdot \frac{12\ A \cdot 8\ h \cdot 3600\ \frac{s}{h}}{96\,485\ \frac{C}{mol}} = 1{,}79\ mol$$

* $Amperios = \frac{C}{s}$

Conocido el número de moles, el volumen en condiciones normales (T = 273 K; P = 1atm) se calcula mediante la relación $V_{C.N.} = 22{,}4\ n$, ó mediante la ecuación de gases ideales $PV = nRT$.

$$V_{C.N.} = 22{,}4\ \frac{L}{mol} \cdot 1{,}79\ mol = 40{,}1\ L$$

**c.** En este apartado nos fijamos en la semireacción catódica: $Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$

$$\frac{e^-}{Ca} = \frac{2}{1} \Rightarrow n(e^-) = 2 \cdot n(Ca)$$

Sustituyendo el número de moles de electrones por su expresión en función del tiempo y de la intensidad:

$$\frac{I \cdot t}{F} = 2 \cdot \frac{m(Ca)}{M(Ca)} \; : \; t = 2 \cdot \frac{F \cdot m(Ca)}{I \cdot M(Ca)} = 2 \cdot \frac{96485 \frac{C}{mol} \cdot 20\,g}{12 \frac{C}{s} \cdot 40 \frac{g}{mol}} \approx 8040\,s$$

**Problema 2B.** Se prepara una disolución de ácido benzoico ($C_6H_5COOH$) cuyo pH es 3,1, disolviendo 0,61 gramos del ácido en agua hasta obtener 500 mL de disolución. Calcule:

**a)** El grado de disociación del ácido benzoico.
**b)** La constante de acidez del ácido benzoico.
**c)** La constante de basicidad del anión benzoato.
**d)** El volumen de hidróxido de sodio 0,1 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución del ácido.

Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

**a.** Si se denomina $\alpha$ al grado de disociación del ácido benzoico y $c_o$ a su concentración inicial, el cuadro de reacción queda:

| | $C_6H_5COOH + H_2O \overset{K_a}{\rightleftharpoons} C_6H_5COO^- + H_3O^+$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cond. i (M) | $c_o$ | Exc | – | – |
| Cond. f (M) | $c_o - c_o\alpha$ | Exc | $c_o\alpha$ | $c_o\alpha$ |

Del cuadro de reacción se obtiene la relación entre la concentración de protones (hidronio), la concentración inicial y el grado de disociación.

$$\left[H_3O^+\right] = c_o\alpha : \left\{ \begin{array}{c} \left[H_3O^+\right] = 10^{-pH} = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \\ c_o = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{0,61\,g / 122\,g \cdot mol^{-1}}{500 \times 10^{-3}\,L} = 0,01\,mol/L \end{array} \right\} : \alpha = \frac{\left[H_3O^+\right]}{c_o} = \frac{7,9 \times 10^{-4}}{0,01} = 0,079$$

M ≡ Masa molecular de ácido benzoico = 7 · 12 + 6 · 1 + 2 · 16 = 122 g $mol^{-1}$.

El ácido benzoico tiene un grado de disociación del 7,9 %.

**b.** Aplicando la ley de Ostwald al equilibrio de disociación y teniendo en cuenta el cuadro de reacción:

$$K_a = \frac{\left[C_6H_5COO^-\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{\left[C_6H_5COOH\right]} = \frac{c_o\alpha \cdot c_o\alpha}{c_o(1-\alpha)} = \frac{c_o\alpha^2}{1-\alpha}$$

Sustituyendo los valores se obtiene el valor e la constante de acidez.

$$K_a = \frac{0,01 \cdot 0,079^2}{1 - 0,079} = 6,78 \times 10^{-5}$$

**c.** Teniendo en cuenta que el producto de las constantes de acidez y basicidad de un ácido y de su base conjugada debe ser igual al producto iónico del agua, se despeja la constante de basicidad de la base conjugada.

$$K_a \cdot K_b = K_w \; : \; K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,78 \times 10^{-5}} = 1,47^{-10}$$

**d.** Reacción de neutralización.

$$C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + Na^+(aq) + H_2O$$

Según la estequiometria del proceso: $\frac{NaOH}{C_6H_5COOH} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(NaOH) = n(C_6H_5COOH)$

Por estar en disolución, el número de moles se calcula M · V.

$$M_{C_6H_5COOH} \cdot V_{C_6H_5COOH} = M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

$$V_{NaOH} = V_{C_6H_5COOH} \cdot \frac{M_{C_6H_5COOH}}{M_{NaOH}} = 50 \times 10^{-3}\,L \cdot \frac{0{,}01\,M}{0{,}1\,M} = 5 \times 10^{-3}\,L = 5\,mL$$

www.yoquieroaprobar.es