

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. $Z = 12: 1s^2; 2s^2p^6; 3s^2$
 $Z = 17: 1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^5$

b. $Z = 12: \begin{cases} \text{Grupo : 2 Terreos} \\ \text{Periodo : 3} \end{cases}$
 $Z = 17: \begin{cases} \text{Grupo : 17 Halogenos} \\ \text{Periodo : 3} \end{cases}$

c. $Z = 12: \text{Magnesio (Mg)}$.
 $Z = 17: \text{Cloro (Cl)}$.
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) = $5,1 \times 10^{-6}$; K_a (benzoico) = $6,6 \times 10^{-5}$; K_a (láctico) = $1,4 \times 10^{-4}$; K_a (butanoico) = $1,5 \times 10^{-5}$

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. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

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

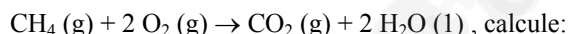
- a) En una pila galvánica, la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.
- b) En la pila Daniell, la reducción de los cationes Cu^{2+} tiene lugar en el polo positivo de la pila.
- c) En una pila galvánica, el polo negativo recibe el nombre de cátodo.
- d) En la pila Daniell, la oxidación del Zn 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:



- 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 ($\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$): $\text{H}_2\text{O} (1) = -285,8$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$.

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 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.

$$\begin{aligned} \Delta H_C(\text{CH}_4) &= \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}(\text{Pr oductos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}(\text{Re activos}) \\ -890 &= -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H_f(\text{CH}_4) \\ \Delta H_f(\text{CH}_4) &= -75,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

b. $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (1) + 890 \text{ kJ}$
Según la estequiometría del proceso termoquímico:

$$\begin{aligned} \frac{Q}{\text{CH}_4} &= \frac{890}{1} \Rightarrow \Delta Q = 890 \cdot n(\text{CH}_4) \\ n(\text{CH}_4) &= \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{1000 \text{ gr}}{16 \text{ gr mol}^{-1}} = 62,5 \text{ mol} \\ \Delta Q &= 890 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 62,5 \text{ mol} = 55.625 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c. Según la estequiometría de la reacción:

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 62,5 \text{ mol}$$

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

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

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 $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, y en el equilibrio a 325 K la presión es 1 atm. Determine en estas condiciones:

- El volumen del reactor.
- El número de moles de cada componente en el equilibrio.
- El valor de la constante de equilibrio K_p
- 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: $N = 14$; $O = 16$

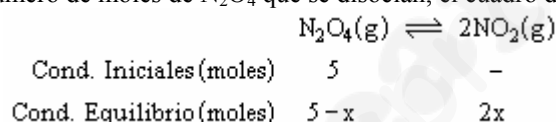
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

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

$$d = \frac{m}{V} ; V = \frac{m}{d} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{N}_2\text{O}_4)}{d} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 200 \text{ L}$$

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



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

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

$$n_T = n(\text{N}_2\text{O}_4) + n(\text{NO}_2) = 5 - x + 2x = 5 + x = 7,5$$

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

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 5 - 2,5 = 2,5 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = 2 \cdot 2,5 = 5 \text{ mol}$$

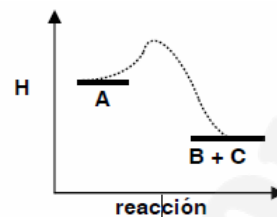
c.
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\left. \begin{array}{l} P(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2) \cdot RT}{V} = \frac{5 \cdot 0,082 \cdot 325}{200} = 0,666 \text{ atm} \\ P(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot RT}{V} = \frac{2,5 \cdot 0,082 \cdot 325}{200} = 0,333 \text{ atm} \end{array} \right\} : K_p = \frac{0,666^2}{0,333} = 1,33$$

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

OPCIÓN B

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



- Justifique si la reacción es espontánea a 25°C .
- 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.

- La espontaneidad de una reacción está relacionada con el signo de la variación de energía libre del proceso.
 - Si $\Delta G > 0$. Proceso no espontáneo.
 - Si $\Delta G = 0$. Equilibrio.
 - Si $\Delta G < 0$. Proceso espontáneo

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

Según el diagrama energético $H(\text{Productos}) < H(\text{Reactivos})$, y por ser una función de estado:

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

$$\Delta H_R = -45 \text{ kJ}$$

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

La reacción es espontánea a cualquier temperatura

- 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 ($\Delta H = -45 \text{ kJ} < 0$), 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 $3\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$, cuya entalpía de reacción $\Delta H_r = 284 \text{ kJ}$, justifique:

- El efecto que tendría sobre el equilibrio un aumento de la presión del sistema.
- El efecto que tendría sobre la cantidad de ozono en el equilibrio una disminución de la temperatura.
- El efecto que tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador.
- 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 Châtelier, 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.

- 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.
- 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 ($\Delta H = 284 \text{ kJ} > 0$), el sentido exotérmico es hacia la izquierda, aumentando la concentración de oxígeno y disminuyendo la de ozono.
- 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.
- 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 .

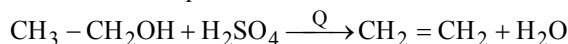
Cuestión 3B. Escriba las reacciones que se producen a partir de etanol en los siguientes casos y nombre los productos obtenidos:

- Deshidratación con ácido sulfúrico en caliente.
- Reacción con cloruro de hidrógeno.
- Reacción con ácido propanoico.
- Oxidación fuerte.

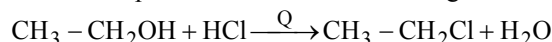
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

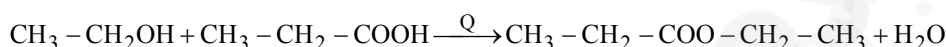
- a. Reacción de deshidratación del etanol en presencia de ácido sulfúrico obteniendo eteno.



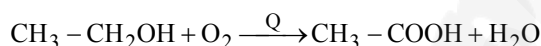
- b. Reacción de sustitución. El etanol en presencia de cloruro de hidrógeno se transforma en cloro-etano.



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



- d. Reacción de oxidación.



Problema 1B. Se realiza la electrolisis de CaCl_2 fundido.

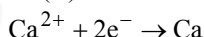
- Formule las semirreacciones que se producen en el cátodo y en el ánodo.
- ¿Cuántos litros de cloro molecular, medidos a 0°C y 1 atm, se obtienen haciendo pasar una corriente de 12 A durante 8 horas?
- ¿Durante cuántas horas debe estar conectada la corriente de 12 A para obtener 20 gramos de calcio?

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

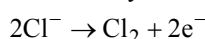
Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

Solución.

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



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



- b. Si nos fijamos en la estequiometría de la semireacción anódica: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-)$$

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 ($F = N_A \cdot q_e = 6,023 \times 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol} \cdot 1,6 \times 10^{-19} \text{ C/e}^- \approx 96.485 \text{ C/mol}$).

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-) = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q}{F} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1}{2} \cdot \frac{12 \text{ A} \cdot 8 \text{ h} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,79 \text{ mol}$$

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

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

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

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

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

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

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

Problema 2B. Se prepara una disolución de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) cuyo pH es 3,1, disolviendo 0,61 gramos del ácido en agua hasta obtener 500 mL de disolución. Calcule:

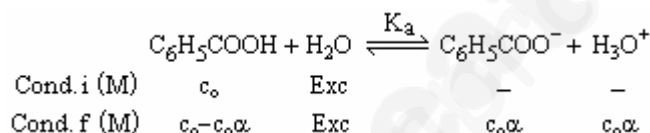
- El grado de disociación del ácido benzoico.
- La constante de acidez del ácido benzoico.
- La constante de basicidad del anión benzoato.
- El volumen de hidróxido de sodio 0,1 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución del ácido.

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

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Si se denomina α al grado de disociación del ácido benzoico y c_0 a su concentración inicial, el cuadro de reacción queda:



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

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = c_0\alpha : \left\{ \begin{array}{l} |\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \\ c_0 = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,61 \text{ g}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 500 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,01 \text{ mol/L} \end{array} \right\} : \alpha = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{c_0} = \frac{7,9 \times 10^{-4}}{0,01} = 0,079$$

$M \equiv$ Masa molecular de ácido benzoico = $7 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 122 \text{ g mol}^{-1}$.

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:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{c_0\alpha \cdot c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

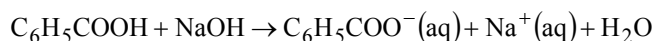
Sustituyendo los valores se obtiene el valor e la constante de acidez.

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

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.

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

d. Reacción de neutralización.



Según la estequiometría del proceso: $\frac{\text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$

Por estar en disolución, el número de moles se calcula $M \cdot V$.

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$
$$V_{\text{NaOH}} = V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = 50 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \frac{0,01 \text{ M}}{0,1 \text{ M}} = 5 \times 10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$$