

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO
Septiembre 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 A1.- Considere los elementos A ($Z = 11$), B ($Z = 17$), C ($Z = 12$) y D ($Z = 10$).

- Escriba sus configuraciones electrónicas e identifique los cuatro elementos.
- ¿Que formulación de los siguientes compuestos es posible: B_2 ; A; D_2 ; AB; AC; AD; BC; BD? Nómbralos.
- Explique el tipo de enlace en los compuestos posibles.
- De los compuestos imposibles del apartado b) ¿que modificaría para hacerlos posibles?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. $Z = 11: 1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^1 \equiv \left\{ \begin{array}{l} 3^\circ \text{ Nivel} \\ \text{Grupo 1} \end{array} \right\} \equiv \text{Na (Sodio)}$

$Z = 17: 1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^5 \equiv \left\{ \begin{array}{l} 3^\circ \text{ Nivel} \\ \text{Grupo 17} \end{array} \right\} \equiv \text{Cl (Cloro)}$

$Z = 12: 1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2 \equiv \left\{ \begin{array}{l} 3^\circ \text{ Nivel} \\ \text{Grupo 2} \end{array} \right\} \equiv \text{Mg (Magnesio)}$

$Z = 10: 1s^2; 2s^2; 2p^6 \equiv \left\{ \begin{array}{l} 2^\circ \text{ Nivel} \\ \text{Grupo 18} \end{array} \right\} \equiv \text{Ne (Neon)}$

- $B_2 \equiv \text{Cl}_2$ Cloro molecular.
 - A \equiv Na Sodio metálico.
 - D_2 No es posible, los gases nobles no forman moléculas.
 - AB \equiv NaCl Cloruro de sodio (iónico).
 - AC No es posible, los metales no forman compuestos entre si.
 - AD No es posible, los gases nobles no forman compuestos con otros átomos.
 - BC No es correcta, la proporción entre B y C en el compuesto iónico es 2:1 (MgCl_2).
 - BD No es posible, los gases nobles no forman compuestos con otros átomos.
- Cl_2 : El enlace esta formado por átomos no metálicos de idéntica electronegatividad. Enlace covalente apolar.
 - Na: Enlace entre átomos metálicos. Enlace metálico.
 - NaCl: Enlace entre un átomo metálico y un no metálico. Enlace iónico.

d. De las formulaciones incorrectas, solo se pueden modificar D_2 , y BC. La primera de ellas se debe formular como D (Ne), los gases nobles no forman moléculas, y la segunda debería ser CB_2 (MgCl_2) proporción que asegura la neutralizar del cristal iónico ($\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$).

Pregunta A2.- Considere la reacción exotérmica $A + B \rightleftharpoons C + D$. Razone por que las siguientes afirmaciones son falsas para este equilibrio:

- Si la constante de equilibrio tiene un valor muy elevado es porque la reacción directa es muy rápida.
- Si aumenta la temperatura, la constante cinética de la reacción directa disminuye.
- El orden total de la reacción directa es igual a 3.
- Si se añade un catalizador, la constante de equilibrio aumenta.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. La constante de equilibrio es la relación entre la constante cinética de la reacción directa y de la reacción inversa ($K = k/k_{-1}$). Un valor elevado de la constante de equilibrio lo único que pone de manifiesto es que la velocidad de la reacción directa es mucho mayor que la velocidad de la reacción inversa.

b. Según la ecuación de Arrhenius ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$), la constante cinética es exponencialmente directa a la temperatura, si aumenta T aumenta k.

c. La única forma de poder asegurar que la afirmación es falsa es que se trate de una reacción elemental, en cuyo caso el orden total de la reacción directa es la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos (2).

d. Los catalizadores no modifican los estados inicial y final de una reacción, solo modifican la velocidad de la misma, por lo tanto, no modifica las variaciones de las funciones de estado y por consiguiente no modifica la constante de equilibrio ($K = e^{-\Delta G/RT}$)

Pregunta A3.- Considere las siguientes bases orgánicas y sus valores de K_b indicados en la tabla:

Piridina	$K_b = 1,78 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina	$K_b = 1,07 \times 10^{-8}$
Hidracina	$K_b = 1,70 \times 10^{-6}$

- Justifique cual es la base mas débil
- Calcule la K_a del acido conjugado de mayor fortaleza
- Si se preparan disoluciones de igual concentración de dichas bases justifique cual de ellas será la de mayor pH.
- Escriba la reacción entre el hidróxido de sodio y el acido etanoico. Nombre el producto formado.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

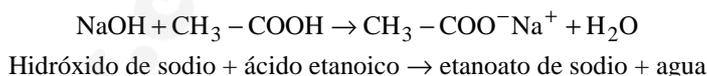
a. La fortaleza de un ácido o de una base esta relacionada con su grado de ionización, a mayor ionización mayor fortaleza. A menor valor de la constante de basicidad, menor ionización de la base y por tanto menor fortaleza. La base más débil es la Piridina ($K_b = 1,78 \times 10^{-9}$).

b. El ácido conjugado de mayor fortaleza corresponde a la base mas débil, teniendo en cuenta que las fortaleza de los ácidos y bases es inversamente proporcional a la de sus pares conjugados, como pone de manifiesto la relación que hay entre sus constantes ($K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14} \approx \text{cte}$)

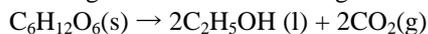
$$K_a(C_5H_5NH^+) = \frac{K_w}{K_b(C_5H_5N)} = \frac{10^{-14}}{1,78 \times 10^{-9}} = 5,62 \times 10^{-6}$$

c. Teniendo en cuenta que $pH + pOH = 14$, será de mayor pH la de menor pOH, es decir, la base más débil.
Piridina $\equiv C_5H_5N$

d. Reacción de neutralización entre un ácido y una base:



Pregunta A4.- La levadura y otros microorganismos fermentan la glucosa a etanol y dióxido de carbono:



- Aplicando la ley de Hess, calcule la entalpía estándar de la reacción.
- Calcule la energía desprendida en la obtención de 4,6 g de etanol a partir de glucosa.
- ¿Para que temperaturas será espontánea la reacción? Razone la respuesta.

Datos. Entalpías de combustión estándar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): glucosa = -2813 ; etanol = -1367 .

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

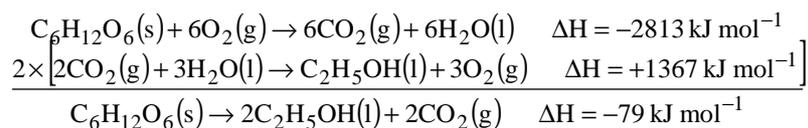
Puntuación máxima por apartado: 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).

Solución.

a. Combinando linealmente las reacciones de combustión de la glucosa y del etanol, se obtiene la reacción de fermentación de la glucosa.

- Combustión de glucosa: $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta H = -2813 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Combustión de etanol: $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$

Invirtiéndolo la reacción de combustión del etanol, multiplicando por dos y sumando la de combustión de glucosa se obtiene la reacción de fermentación de la glucosa.



Reacción exotérmica.

b. Mediante la ecuación termoquímica, se busca el factor de conversión entre el calor desprendido y el etanol formado.

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 79 \text{ kJ} \\ \frac{Q}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{79 \text{ mol}}{2 \text{ kJ}} \Rightarrow \Delta Q = 39,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ \Delta Q = 39,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 39,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{4,6 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 3,95 \text{ kJ se desprenden} \end{array}$$

c. La espontaneidad de una reacción química se relaciona con el signo de la energía libre

- Si $\Delta G > 0$, reacción no espontánea
- Si $\Delta G = 0$, reacción en equilibrio
- Si $\Delta G < 0$, reacción espontánea

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

Para conocer el signo de la variación de energía libre se necesita al menos saber los signos de las variaciones de entalpía y entropía.

Reacción exotérmica, $\Delta H < 0$

Para estimar el signo de la variación de entropía se tiene en cuenta que en la reacción un sólido ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), se transforma en un líquido ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y un gas (CO_2), aumentando en el proceso el grado de desorden, y por tanto aumentando la entropía, $\Delta S > 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S : \begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta G > 0 \end{cases} : \Delta G < 0 \text{ a cualquier } T$$

La reacción es espontánea a cualquier temperatura

Pregunta A5.- En un recipiente cerrado de 1 L de capacidad se introducen 73,6 gramos de tetraóxido de dinitrógeno. Se mantiene a 22 °C hasta alcanzar el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$, siendo $K_c = 4,66 \times 10^{-3}$.

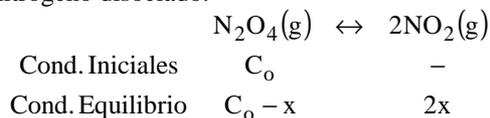
- Calcule las concentraciones de ambos gases en el equilibrio.
- Calcule el valor de K_p .
- Cuando la temperatura aumenta al doble, aumenta K_c . Justifique el signo de ΔH para esta reacción.

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

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

Solución.

a. Se plantea el cuadro de reacción para la disociación del tetraóxido de dinitrógeno denominando por x la concentración de tetraóxido de dinitrógeno disociado.



Llevando las condiciones del equilibrio a la definición de la constante K_c , se plantea una ecuación de segundo grado que permite calcular el valor de x.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{C_o - x} = \frac{4x^2}{C_o - x}$$

$$\text{Ordenando: } 4x^2 + K_c x - K_c C_o = 0$$

$$C_o = [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{V} = \frac{m(\text{N}_2\text{O}_4)/M(\text{N}_2\text{O}_4)}{V} = \frac{73,6 \text{ g} / 92 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}} = 0,8 \text{ mol/L}$$

$$4x^2 + 4,66 \times 10^{-3} - 4,66 \times 10^{-3} \cdot 0,8 = 0 : \begin{cases} x = 0,03 \\ x = -0,03 \text{ No válida} \end{cases}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = C_o - x = 0,8 - 0,03 = 0,77 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = 2x = 2 \cdot 0,03 = 0,06 \text{ mol/L}$$

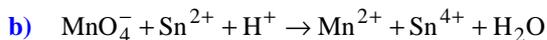
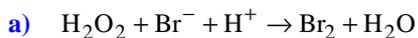
b.
$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ecc. gases ideales} \\ P_i = [C_i] \cdot RT \end{array} \right\} = \frac{([\text{NO}_2] \cdot RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] \cdot RT} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} RT = K_c \cdot RT$$

$$K_P = K_c \cdot RT = 4,66 \times 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 295 = 0,113$$

c. Según Le Chatelier al producir una perturbación en un sistema en equilibrio, el sistema evoluciona en contra de la perturbación, si aumenta la temperatura el sistema se desplaza en el sentido endotérmico, consumiendo calor y de esta forma oponiéndose al aumento de temperatura. Si al aumentar la temperatura, aumenta la constante (aumentan los productos y disminuyen los reactivos), el equilibrio se está desplazando hacia la derecha, por consiguiente el sentido endotérmico es hacia la derecha, la reacción es ENDOTÉRMICA.

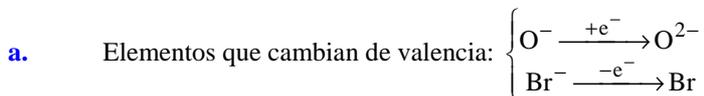
OPCIÓN B

Pregunta B1.- Ajuste las siguientes reacciones iónicas redox. Indique para cada caso el agente oxidante y el reductor.

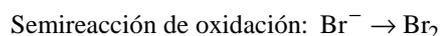
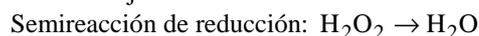


Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

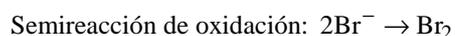
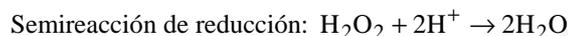
Solución.



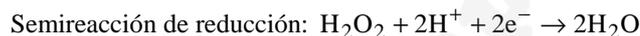
Semireacciones iónicas sin ajustar:



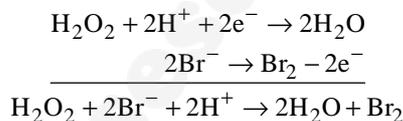
Ajuste de masa en medio ácido:



Ajuste de cargas:

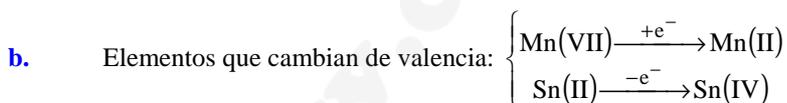


La ecuación iónica global se obtiene combinando las dos Semireacciones iónica ajustadas para eliminar entre ambas los electrones, en este caso basta con sumar las ecuaciones



Agente oxidante: H_2O_2

Agente reductor: Br^-



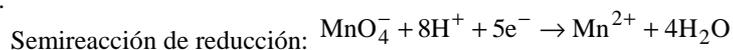
Semireacciones iónicas sin ajustar:



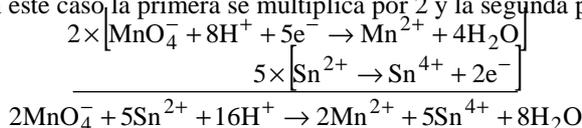
Ajuste de masa en medio ácido:



Ajuste de cargas:



La ecuación iónica global se obtiene combinando las dos Semireacciones iónica ajustadas para eliminar entre ambas los electrones, en este caso, la primera se multiplica por 2 y la segunda por 5 y se suman.



Agente oxidante: MnO_4^-

Agente reductor: Sn^{2+}

Pregunta B2.- Para las sales cloruro de plata y yoduro de plata, cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25 °C, son $1,6 \times 10^{-10}$ y 8×10^{-17} , respectivamente:

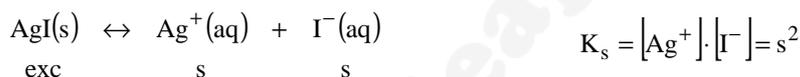
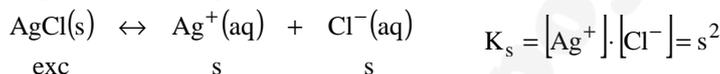
- Formule los equilibrios heterogéneos de disociación y escriba las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.
- Calcule la solubilidad de cada una de estas sales en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ¿Que efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?
- ¿Como varia la solubilidad de la mayoría de las sales al aumentar la temperatura? Justifique la respuesta.

Datos. Masas atómicas: Cl = 35,5; Ag = 108,0; I = 127,0.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Equilibrios heterogéneos sólido/líquido.



b. AgCl: $K_s(\text{AgCl}) = s^2 \Rightarrow s(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \times 10^{-10}} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$s(\text{AgCl}) = 1,26 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 143,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,82 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

AgI: $K_s(\text{AgI}) = s^2 \Rightarrow s(\text{AgI}) = \sqrt{K_s} = \sqrt{8 \times 10^{-17}} = 8,94 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

$$s(\text{AgI}) = 8,94 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 235 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. Según Le Chatelier al producir una perturbación en un sistema en equilibrio, el sistema evoluciona en contra de la perturbación, si se aumenta la concentración de cloruros, el sistema evoluciona en el sentido en el que se consuma cloruros, hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad de la sal, y produciendo la aparición de un precipitado de AgCl.

d. Para la mayoría de las sales el proceso de disolución es endotérmico



Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, consumiendo calor y oponiéndose de esa forma al aumento de temperatura, por lo tanto se desplaza hacia la derecha aumentando la solubilidad de la sal.

Pregunta B3.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, escribiendo las formulas semidesarrolladas de los compuestos que aparecen nombrados.

a) El compuesto de formula $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{Cl} \\ | \qquad | \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ es el 2-cloro-3-metil-2-buteno.

b) El pentanal y el 2-penten-3-ol son isómeros de posición.

c) La regla de Markovnikov predice que el producto mayoritario resultante de la reacción del propeno con HBr es el 1-bromopropano.

c. Según la estequiometría de la reacción, el número de moles que se producen de CO_2 , es igual al número de moles de CaCO_3 que reaccionan.

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 0,147 \text{ mol}$$

Conocidos los moles de CO_2 que se forman y las condiciones en que se recoge, el volumen de CO_2 se calcula mediante la ecuación de gases ideales

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,147 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 3,59 \text{ L}$$

d. El número de moles de sulfato de calcio que se forman coincide con el número de moles de carbonato de calcio que reaccionan.

$$n(\text{CaSO}_4) = n(\text{CaCO}_3) = 0,147 \text{ mol}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = n(\text{CaSO}_4) \cdot M(\text{CaSO}_4) = 0,147 \text{ mol} \cdot 136 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20 \text{ g}$$

Este apartado también se puede resolver por factores de conversión.

$$m(\text{CaSO}_4) = 15 \text{ g calcita} \cdot \frac{98 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g Calcita}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{1 \text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{136 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ mol CaSO}_4} = 20 \text{ g}$$

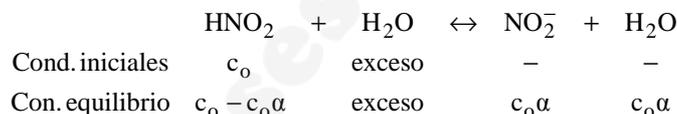
Pregunta B5.- Una disolución acuosa 1 M de ácido nitroso (HNO_2) tiene un 2% de ácido disociado. Calcule:

- La concentración de cada una de las especies presentes en el equilibrio.
- El pH de la disolución.
- El valor de K_a del ácido nitroso.
- Si la disolución se diluye 10 veces ¿cual será el nuevo grado de disociación?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. El ácido nitroso (HNO_2) es un ácido débil que se disocia según el siguiente cuadro de reacción, en el que c_0 es la concentración inicial y α el grado de disociación o ionización.



El enunciado nos informa que el grado de ionización es del 2% ($\alpha = 0,02$) y la concentración inicial es de 1 M.

- $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = c_0 - c_0\alpha = 1 - 1 \cdot 0,02 = 0,98 \text{ mol/L}$
- $[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = c_0\alpha = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ mol/L}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = c_0\alpha = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ mol/L}$

b. Por definición: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,02) \approx 1,7$

c.
$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{c_0\alpha \cdot c_0\alpha}{c_0 - c_0\alpha} = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1 \cdot 0,02^2}{1 - 0,02} = 4,1 \times 10^{-4}$$

d. Partiendo de la definición de la constante de acidez, se puede obtener el grado de disociación.

$$K_a = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Ordenando se obtiene una ecuación de segundo grado.

$$c_0\alpha^2 + k_a\alpha - K_a = 0$$

Si la disolución se diluye 10 veces, la nueva concentración inicial será:

$$c_o' = \frac{c_o}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Sustituyendo en la ecuación de 2º grado se obtiene el nuevo valor de α .

$$0,1\alpha^2 + 4,1 \times 10^{-4} \alpha - 4,1 \times 10^{-4} = 0: \begin{cases} \alpha = 0,062 \\ \alpha = -0,066 \end{cases}$$

El valor negativo no tiene sentido químico.

$$\alpha = 6,2\%$$

Si disminuye la concentración, aumenta el grado de disociación