

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOGSE) Modelo 2008-2009 MATERIA: QUÍMICA	MODELO
---	---------------

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 y 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.– Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Los metales alcalinos no reaccionan con los halógenos.
- Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua.
- Los halógenos reaccionan con la mayoría de los metales, formando sales iónicas.
- La obtención industrial de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares es un proceso rápido a temperatura ambiente, aunque no se utilicen catalizadores.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 2.– El etanol y el dimetil éter son dos isómeros de función, cuyas entalpías de formación son $\Delta H_f^\circ(\text{etanol}) = -235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_f^\circ(\text{dimetil éter}) = -180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Escriba las reacciones de formación y de combustión de ambos compuestos.
- Justifique cuál de las dos entalpías de combustión de estos compuestos es mayor en valor absoluto, teniendo en cuenta que los procesos de combustión son exotérmicos.

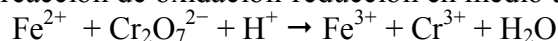
Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

Cuestión 3.– Dada la reacción endotérmica para la obtención de hidrógeno $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

- Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p .
- Justifique cómo afecta un aumento de presión al valor de K_p .
- Justifique cómo afecta una disminución de volumen a la cantidad de H_2 obtenida.
- Justifique cómo afecta un aumento de temperatura a la cantidad de H_2 obtenida.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 4.– Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción en medio ácido (sin ajustar):



- Indique el número (estado) de oxidación del cromo en los reactivos y en los productos.
- Ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Ajuste la reacción iónica global.
- Razone si la reacción es o no espontánea en condiciones estándar a 25 °C.

Datos a 25 °C. $E^\circ: \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}$; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Cuestión 5.– Complete las siguientes reacciones con el producto orgánico mayoritario. Nombre todos los compuestos orgánicos presentes, e indique el tipo de cada una de las reacciones.

- $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH} + \text{oxidante fuerte} \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{--COOH} + \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH} \rightarrow$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

SEGUNDA PARTE

OPCIÓN A

Problema 1.– Se prepara una disolución de un ácido débil, HA, con una concentración inicial 10^{-2} M. Cuando se llega al equilibrio el ácido presenta una disociación del 1 %. Calcule:

- El pH de la disolución.
- La constante de acidez de HA.
- El grado de disociación si se añade agua hasta aumentar 100 veces el volumen de la disolución.
- El pH de la disolución del apartado c).

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Problema 2.– Una disolución que contiene un cloruro MCl_x de un metal, del que se desconoce su estado de oxidación, se somete a electrólisis durante 69,3 minutos. En este proceso se depositan 1,098 g del metal M sobre el cátodo, y además se desprenden 0,79 L de cloro molecular en el ánodo (medidos a 1 atm y 25 °C).

- Indique las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Calcule la intensidad de corriente aplicada durante el proceso electrolítico.
- ¿Qué peso molecular tiene la sal MCl_x disuelta?

Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: Cl = 35,5; M = 50,94; 1 F = 96485 C

Puntuación máxima por apartado: a) 0.5 puntos; b) y c) 0.75 puntos

OPCIÓN B

Problema 1.– Un recipiente de 37,5 L, que se encuentra a 343 K y 6 atm, contiene una mezcla en equilibrio con el mismo número de moles de NO_2 y N_2O_4 , según la reacción $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$.

Determine:

- El número de moles de cada componente en el equilibrio.
- El valor de la constante de equilibrio K_p .
- La fracción molar de cada uno de los componentes de la mezcla si la presión se reduce a la mitad.

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

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

Problema 2.– En la reacción de hierro metálico con vapor de agua se produce óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) e hidrógeno molecular.

- Formule y ajuste la reacción química que tiene lugar.
- Calcule el volumen de hidrógeno gaseoso medido a 127 °C y 5 atm. que se obtiene por reacción de 558 g de hierro metálico.
- ¿Cuántos gramos de óxido ferroso-férrico se obtendrán a partir de 3 moles de hierro?
- ¿Cuántos litros de vapor de agua a 10 atm. y 127 °C se precisa para reaccionar con los 3 moles de hierro?

Datos. Masas atómicas: Fe = 55,8; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

Cada cuestión se podrá calificar con un máximo de 2 puntos; por ello, la máxima puntuación que se podrá alcanzar en la PRIMERA PARTE será de 6 puntos. Cada problema se podrá calificar igualmente con un máximo de dos puntos, por lo que la SEGUNDA PARTE podrá tener una puntuación máxima de 4 puntos.

Si se han contestado más de tres cuestiones, únicamente deberán corregirse las tres que se encuentren en primer lugar.

Si se resuelven problemas de más de una opción, únicamente se corregirán los de la opción a la que corresponda el problema resuelto en primer lugar.

Se tendrá en cuenta en la calificación de la prueba:

- 1.- Claridad de comprensión y exposición de conceptos.
- 2.- Uso correcto de formulación, nomenclatura y lenguaje químico.
- 3.- Capacidad de análisis y relación.
- 4.- Desarrollo de la resolución de forma coherente y uso correcto de unidades.
- 5.- Aplicación y exposición correcta de conceptos en el planteamiento de los problemas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio:

CUESTIONES

- Cuestión 1.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 2.- 1,0 punto cada uno de los apartados.
Cuestión 3.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 4.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Cuestión 5.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

PROBLEMAS

Opción A

- Problema 1.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.
Problema 2.- a) 0,5 puntos, b) y c) 0,75 puntos.

Opción B

- Problema 1.- a) 0,5 puntos, b) y c) 0,75 puntos.
Problema 2.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

**QUÍMICA
SOLUCIONES**
(ORIENTACIONES PARA EL CORRECTOR)

Cuestión 1.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- Falsa. Los metales alcalinos sí reaccionan con los halógenos, por la tendencia de los primeros a formar cationes y de los segundos a formar aniones, resultando haluros alcalinos iónicos.
- Verdadera. Se trata de una reacción de tipo redox, donde el metal alcalino se oxida pasando a catión y el hidrógeno del agua se reduce para dar hidrógeno molecular (H_2).
- Verdadera. Los metales tienden a formar cationes, y los halógenos tienden a formar aniones, combinándose ambas especies cargadas de distinto signo en compuestos iónicos.
- Falsa. Para que la reacción sea rápida hace falta añadir un catalizador (hierro, en el proceso Haber).

Cuestión 2.— Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

- $2 C (s) + 3 H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow CH_3CH_2OH$ (formación del etanol)
 $2 C (s) + 3 H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow CH_3OCH_3$ (formación del dimetil éter)
 $CH_3CH_2OH + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (g)$ (combustión del etanol)
 $CH_3OCH_3 + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (g)$ (combustión del dimetil éter)
- Los productos de la combustión son los mismos para ambos compuestos (al ser isómeros). Por lo tanto, la entalpía de combustión en valor absoluto es mayor para el compuesto con menor entalpía de formación (también en valor absoluto), es decir $|\Delta H^{\circ}_c (\text{éter})| > |\Delta H^{\circ}_c (\text{etanol})|$.
(También se puede justificar con las expresiones matemáticas de la entalpía de reacción de las combustiones, o con un diagrama entálpico de los procesos de formación y combustión.)

Cuestión 3.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $K_p = [p (H_2)]^2 / p (CH_4)$. (El C, al ser sólido, no se incluye en la expresión de K_p).
- La presión no afecta al valor de K_p , ya que una constante de equilibrio depende sólo de la temperatura.
- Una disminución de volumen reduce la cantidad de H_2 obtenida, ya que desplaza el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, en este caso hacia los reactivos, disminuyendo la cantidad de H_2 en los productos.
- Como la reacción es endotérmica, un aumento de temperatura favorece la formación de productos, y por lo tanto la cantidad de H_2 obtenida es mayor. (También es válido explicar que K_p aumenta en una reacción endotérmica cuando la temperatura aumenta, obteniéndose por tanto más productos).

Cuestión 4.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $Cr_2O_7^{2-}$ estado de oxidación +6
 Cr^{3+} estado de oxidación +3
- Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$
Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$
- $6 Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ \rightarrow 6 Fe^{3+} + 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$
- $E^{\circ} = 1,33 - 0,77 > 0$, luego sí será espontánea.

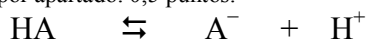
Cuestión 5.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3$ reacción de adición.
propeno 2-bromo propano o bromuro de isopropilo
- $CH_3-CH_2-CH_2Br + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2OH$ reacción de sustitución.
1-bromo propano o bromuro de propilo 1-propanol
- $CH_3-CH_2OH + \text{oxidante fuerte} \rightarrow CH_3-COOH$ reacción de oxidación.
etanol o alcohol etílico ácido etanóico o acético
- $CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_3$ reacción de esterificación.
ácido etanóico etanol etanoato de etilo
o acético o alcohol etílico o acetato de etilo

Soluciones a los problemas:

OPCIÓN A

Problema 1.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



Concentraciones en equil. $c_0(1-\alpha)$ $c_0\alpha$ $c_0\alpha$ $c_0 = 10^{-2}$; $\alpha = 1/100$

- a) $[\text{H}^+] = c_0\alpha = 10^{-2} \times 1/100 = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4$
 b) $K_a = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{HA}] = c_0\alpha^2/(1-\alpha) = 10^{-2} \times 10^{-4} / 0,99 = 1,01 \cdot 10^{-6}$
 c) Ahora las nuevas concentraciones de equilibrio son



$c_0(1-\beta)/100$ $c_0\beta/100$ $c_0\beta/100$

$K_a = c_0\beta^2/[100 \times (1-\beta)]$; $1,01 \times 10^{-6} = 10^{-4} \beta^2/(1-\beta)$; $\beta = 0,0956$ (ó 9,56 %)

- d) $[\text{H}^+] = c_0\beta/100 = 10^{-4} \times 0,0956 = 9,56 \cdot 10^{-6}$; $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5,02$

Problema 2.— Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

- a) (ánodo) Reacción de oxidación $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$;
 (cátodo) Reacción de reducción) $\text{M}^{x+} + x\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$;
 b) $n(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm} \times 0,79 \text{ L} / (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 0,0323 \text{ moles de Cl}_2$
 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$; $Q = 0,0323 \times 2 \times F = 6238,6 \text{ C} = I \times 4158 \text{ s}$; $I = 1,5 \text{ A}$
 c) $\text{M}^{x+} + x\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$; $Q = x \times F \times 1,098 \text{ g}/50,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 6238,6 \text{ C}$; $x = 2,99 \approx 3$
 $M = 35,5 \times 3 + 50,94 = 157,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

OPCIÓN B

Problema 1.— Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

- a) $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

Eq.: n n $n_{\text{Total}} = 2n$

$n_{\text{Total}} = pV / (RT) = 6 \times 37,5 / (0,082 \times 343) = 8 \text{ moles}$; $n = n_{\text{Total}} / 2 = 4 \text{ moles} = n(\text{NO}_2) = n(\text{N}_2\text{O}_4)$

- b) $K_p = p(\text{N}_2\text{O}_4) / [p(\text{NO}_2)]^2$; $p_i = x_i p$; $p(\text{NO}_2) = p(\text{N}_2\text{O}_4) = (4/8) \times 6 = 3 \text{ atm}$
 $K_p = 3/3^2 = 1/3 = 0,333$

- c) $p = 3 \text{ atm}$

$K_p = (1/p) x(\text{N}_2\text{O}_4) / [x(\text{NO}_2)]^2$; $x = x(\text{NO}_2)$; $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 - x$

$K_p = (1/p) (1 - x)/x^2$; $1/3 = (1/3) (1 - x)/x^2$; $x^2 = 1 - x$; $x^2 + x - 1 = 0$;

$x = 0,62$ $x(\text{NO}_2) = 0,62$; $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,38$

Problema 2.— Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

- b) $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = [(4/3) (558/55,8)] \times 0,082 \times 400 / 5 = 87,5 \text{ L}$

- c) $n^\circ \text{ moles de Fe}_3\text{O}_4 = n^\circ \text{ moles de Fe} / 3 = 3 / 3 = 1 \text{ mol}$

$M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3 \times 55,8 + 4 \times 16 = 231,4$; $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,4 \text{ g}$

- d) $n^\circ \text{ moles de H}_2\text{O} = (4 / 3) n^\circ \text{ moles de Fe} = 4 \text{ moles}$

$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = 4 \times 0,082 \times 400 / 10 = 13,12 \text{ L}$