



UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS
OFICIALES DE GRADO

Modelo

Curso 2013-2014

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES Y CRITERIOS GENERALES DE CALIFICACIÓN

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.- Cuando una muestra de átomos del elemento con $Z = 19$ se irradia con luz ultravioleta, se produce la emisión de electrones, formándose iones con carga $+1$.

- Escriba la configuración electrónica del átomo, indicando su grupo y periodo.
- Razone si el segundo potencial de ionización de estos átomos será mayor o menor que el primero.
- Calcule la velocidad de los electrones emitidos si se utiliza radiación con $\lambda = 200$ nm, sabiendo que el valor del primer potencial de ionización es $418,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Datos. $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

Pregunta A2.- La ecuación de velocidad para la reacción $2A + B \rightarrow C$ viene dada por la expresión: $v = k[A][B]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Duplicar la concentración de B hace que la constante cinética reduzca su valor a la mitad.
- El orden total de la reacción es igual a 3.
- Se trata de una reacción elemental.
- Las unidades de la constante cinética son $\{\text{tiempo}\}^{-1}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta A3.- Considere los compuestos orgánicos de fórmula C_3H_8O .

- Escriba y nombre los posibles alcoholes compatibles con esa fórmula.
- Escriba y nombre los isómeros de función compatibles con esa fórmula, que no sean alcoholes.
- Escriba las reacciones de deshidratación de los alcoholes del apartado a), nombrando los productos correspondientes.
- Escriba las reacciones de oxidación de los alcoholes del apartado a), nombrando los productos correspondientes.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta A4.- A 30 mL de una disolución de CuSO_4 0,1 M se le añade aluminio metálico en exceso.

- Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción y oxidación e indique el comportamiento oxidante o reductor de las especies que intervienen.
- Calcule E^0 y justifique si la reacción es o no espontánea.
- Determine la masa de aluminio necesaria para que se consuma todo el sulfato de cobre.

Datos. $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,69 \text{ V}$. Masa atómica: $\text{Al} = 27,0$.

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

Pregunta A5.- Considere la reacción en equilibrio $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$. Cuando se introduce 1 mol de A y 3 mol de B en un recipiente de 5 L y se alcanza el equilibrio a 350 K, se observa que se han formado 1,6 mol de C.

- Calcule la constante de equilibrio K_p de la reacción a 350 K.
- Sabiendo que a 200 K la constante de equilibrio tiene un valor $K_p = 17$, determine el signo de la variación de entalpía de la reacción.
- Deduzca qué signo tendrá ΔS para esta reacción.
- Explique si la reacción será o no espontánea a cualquier temperatura.

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

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

OPCIÓN B

Pregunta B1.- Los átomos X, Y y Z corresponden a los tres primeros elementos consecutivos del grupo de los anfígenos. Se sabe que los hidruros que forman estos elementos tienen temperaturas de ebullición de 373, 213 y 232 K, respectivamente.

- Explique por qué la temperatura de ebullición del hidruro de X es mucho mayor que la de los otros dos.
- Explique por qué la temperatura de ebullición del hidruro de Y es menor que la del hidruro de Z.
- Justifique la geometría molecular del hidruro del elemento X.
- Explique el carácter anfótero del hidruro del elemento X.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta B2.- Justifique si el pH resultante de cada una de las siguientes mezclas será ácido, básico o neutro.

- 50 mL de HCl 0,1 M + 10 mL de NaOH 0,2 M.
- 20 mL de HAc 0,1 M + 10 mL de NaOH 0,2 M.
- 30 mL de NaCl 0,2M + 30 mL de NaOH 0,1 M.
- 10 mL de HCl 0,1 M + 10 mL de HCN 0,1 M.

Datos: $pK_a(\text{HAc}) = 5$; $pK_a(\text{HCN}) = 9$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

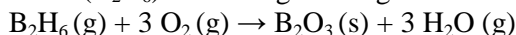
Pregunta B3.- Para las siguientes reacciones:

- $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CHBr}_2$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- Nombre los reactivos y productos e indique el tipo de reacción que se produce en cada caso.
- Indique los cambios de hibridación que tienen lugar en los átomos de carbono en cada reacción.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Pregunta B4.- La combustión del diborano (B_2H_6) ocurre según la siguiente reacción:



- Calcule la entalpía de la reacción de combustión.
- Calcule la energía que se libera cuando reaccionan 4,0 g de B_2H_6 .
- ¿Qué dato adicional necesitaría para calcular la entalpía de formación del diborano gaseoso si solo dispusiera de la entalpía de combustión del diborano (g) y de las entalpías de formación del B_2O_3 (s) y del agua líquida?

Datos. Masas atómicas: B = 10,8; O = 16,0; H = 1,0.

Entalpías de formación (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) = -57$; $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1273$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241$.

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

Pregunta B5.- El producto de solubilidad del hidróxido de hierro (III) a 25 °C es $K_s = 2,8 \times 10^{-39}$.

- Calcule la solubilidad de este hidróxido, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ¿Cuál será el pH de una disolución saturada de esta sal?
- Calcule qué volumen de ácido clorhídrico comercial (densidad $1,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, riqueza 36% en masa) es necesario para neutralizar una disolución saturada formada a partir de 10,7 g de hidróxido de hierro (III).

Datos. Masas atómicas: Fe = 55,8; O = 16,0; H = 1,0; Cl = 35,5.

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

QUÍMICA
SOLUCIONES (orientaciones para el corrector)

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartados a) y b); 1 punto apartado c).

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; periodo 4, grupo 1 (alcalinos).
b) Al perder un electrón el átomo adquiere configuración de gas noble, que se perdería al arrancar un segundo electrón. Por tanto, el segundo potencial de ionización será mayor que el primero. (Es válido si responden que en cualquier átomo el 2º P.I. es mayor que el 1º).
c) $E_{\text{radiación}} = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 200 \times 10^{-9} = 9,94 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $E_{\text{ionización}} = 418,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 418,8 \times 10^3 / 6,022 \times 10^{23} = 6,95 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $E_{\text{c electrones}} = E_{\text{radiación}} - E_{\text{ionización}} = 2,99 \times 10^{-19} \text{ J} = \frac{1}{2} m_e v^2$; $v = 8,1 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pregunta A2.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) Falsa. La constante cinética de una reacción depende exclusivamente de la temperatura, por lo que una modificación en la concentración no le afecta.
b) Verdadera. El orden parcial de la reacción es la suma de los órdenes parciales respecto a A y B, por lo que $1 + 2 = 3$.
c) Falsa. La reacción no puede ser elemental ya que los órdenes parciales no coinciden con los coeficientes estequiométricos.
d) Falsa. En una reacción de orden 3 las unidades de la constante cinética son $\{\text{M}^{-2} \cdot \text{tiempo}^{-1}\}$. (También se considera válido si justifican que $\{\text{tiempo}\}^{-1}$ corresponde a una cinética de orden 1.)

Pregunta A3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, 1-propanol; $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$, 2-propanol.
b) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$, etilmetil éter (o éter etilmetílico).
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$; $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$; en ambos casos el producto es el propeno.
d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (condiciones oxidantes) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$, propanal; es válido si la oxidación continúa hasta $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$, ácido propanoico o propiónico;
 $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (condiciones oxidantes) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, propanona; es válido si la oxidación da lugar a los ácidos etanoico y metanoico.

Pregunta A4.- Puntuación máxima por apartado: a) y c) 0,75 puntos; b) 0,5 puntos.

- a) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ (se oxida) reductor
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (se reduce) oxidante
b) $E^0 = 0,34 + 1,69 = 2,03\text{V}$; $E^0 > 0$ (espontánea)
c) Reacción iónica global: $3\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$
Moles $\text{Cu}^{2+} = 0,1 \times 0,030 = 0,003 \text{ mol}$; Moles $\text{Al} = 0,003 \times 2/3 = 0,002 \text{ mol} \Rightarrow \text{Masa Al} = 0,002 \times 27,0 = 0,054 \text{ g}$.

Pregunta A5.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a)
- | | | | | | | |
|-----------------|---------|---|----------|----------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | A | + | 3B | \rightleftharpoons | 2C | |
| n_i | 1 | | 3 | | 0 | $2x = 1,6$; $x = 0,8 \text{ mol}$; |
| n_{eq} | $1 - x$ | | $3 - 3x$ | | $2x$ | $n_A = 0,2 \text{ mol}$; $n_B = 0,6 \text{ mol}$; $n_C = 1,6 \text{ mol}$; $n_{\text{tot}} = 2,4 \text{ mol}$ |
- $p_{\text{tot}} = 2,4 \times 0,082 \times 350 / 5 = 13,8 \text{ atm}$; $p_A = (0,2 / 2,4) \times 13,8 = 1,15 \text{ atm}$; $p_B = (0,6 / 2,4) \times 13,8 = 3,45 \text{ atm}$;
 $p_C = (1,6 / 2,4) \times 13,8 = 9,2 \text{ atm}$; $K_p = p_C^2 / (p_A \cdot p_B^3) = 1,79$.
(También podría calcularse primero K_c y a partir de esta K_p :
 $K_c = (1,6/5)^2 / (0,2/5) \cdot (0,6/5)^3 = 1481,5$; $K_p = 1481,5 (0,082 \times 350)^{-2} = 1,79$)
- b) A 200 K, $K_p = 17$, mientras que disminuye al aumentar la temperatura hasta 350 K. Por lo tanto, la cantidad de productos disminuye al aumentar T, lo cual corresponde a una reacción exotérmica: $\Delta H < 0$.
c) $\Delta S < 0$ al ser una reacción entre gases en la que disminuye el número de moles gaseosos al pasar de reactivos a productos.
d) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. En esta reacción $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$; por lo tanto, la reacción será espontánea ($\Delta G < 0$) solo a temperaturas bajas, para las que $|\Delta H| < |T\Delta S|$.

OPCIÓN B

Pregunta B1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Al ser del grupo de los anfígenos, los hidruros tendrán la estequiometría H_2X, \dots y los elementos presentan una electronegatividad que va disminuyendo al descender en el grupo.

- El elemento X debe ser el oxígeno, y su hidruro (H_2O) es el único de los tres capaz de formar interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno, mucho más fuertes que las interacciones de van der Waals de los otros dos.
- Las fuerzas de dispersión se hacen más intensas conforme aumenta la masa molecular.
- Molécula angular, con hibridación sp^3 del átomo de O. (Es válido justificarlo por la repulsión de los dos pares de electrones libres del O, si se dibuja la estructura de Lewis de la molécula).
- $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, con $K_w = 10^{-14}$; la molécula puede comportarse como ácido y como base (débiles).

Pregunta B2.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$; moles de $HCl = 50 \times 0,1 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3}$;
moles de $NaOH = 10 \times 0,2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$;

Al final queda HCl (ácido fuerte) y $NaCl$ (neutro) luego el pH es ácido.

- $HAc + NaOH \rightarrow NaAc + H_2O$; moles de $HAc = 20 \times 0,1 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$;
moles de $NaOH = 10 \times 0,2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$;

Se neutralizan y al final queda $NaAc$ (base débil que procede de ácido débil y base fuerte) luego pH básico.

- No hay reacción. Es mezcla de especie neutra ($NaCl$) y especie básica ($NaOH$) luego pH básico.
- No hay reacción. Es mezcla de ácido fuerte (HCl) y ácido débil (HCN) luego pH ácido.

Pregunta B3.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$
Propeno + hidrógeno \rightarrow propano. Reacción de adición.
 - $CH_3-C \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CH_3-CBr_2-CHBr_2$
Propino + bromo (molecular) \rightarrow 1,1,2,2-tetrabromopropano. Reacción de adición.
 - $CH_3-CH_2-CHO +$ tetrahidruro de litio y aluminio (agente reductor) $\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH$
Propanal + reductor \rightarrow 1-propanol. Reacción de reducción.
 - $CH_3-CH_2-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2O$
1-Propanol + ácido sulfúrico \rightarrow propeno + agua. Reacción de eliminación o deshidratación.
- Hay cambio de hibridación, de sp^2 a sp^3 , en dos carbonos del propano.
 - Hay cambio de hibridación, sp a sp^3 , en los carbonos 1 y 2 del triple enlace al formarse el producto saturado.
 - Hay cambio en el carbono 1 del grupo funcional aldehído, sp^2 , a sp^3 en el carbono 1 del alcohol.
 - Hay cambio de hibridación en los carbonos 1 y 2 del alcohol, sp^3 , a sp^2 en los carbonos 1 y 2 del alqueno.

Pregunta B4.- 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).

- $\Delta H_R = -1273 + 3 \times (-241) - (-57) = -1939 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Masa molecular $B_2H_6 = 27,6$; $n = 4,0 / 27,6 = 0,145 \text{ mol}$; calor desprendido = $1939 \times 0,145 = 281 \text{ kJ}$.

- Como en la reacción de combustión el agua aparece en estado gas, se necesitaría conocer también la entalpía de la reacción de evaporación del agua: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$, para poder aplicar la ley de Hess.

Pregunta B5.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).

- $Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(ac) + 3 OH^-(ac)$; $K_s = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$; $s = (2,8 \times 10^{-39} / 27)^{1/4} = 1,01 \times 10^{-10} \text{ M}$;
masa molecular $Fe(OH)_3 = 55,8 + 3 \times 17 = 106,8$; $s = 106,8 \times 1,01 \times 10^{-10} = 1,08 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- $[OH^-] = 3s = 3,03 \times 10^{-10} \text{ M} \ll 10^{-7}$; por lo tanto, a efectos prácticos el pH viene dado por la disociación del agua, y $pH \approx 7$.

- El ácido desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la derecha según va reaccionando con los OH^- , por lo que acaba reaccionando con todo el hidróxido de hierro (III). Moles $Fe(OH)_3 = 10,7 / 106,8 = 0,1 \text{ mol}$;
moles $HCl = 3 \times \text{moles } Fe(OH)_3 = 0,3 \text{ mol}$; masa HCl puro = $0,3 \times (35,5 + 1) = 10,95 \text{ g}$;

$V_{HCl \text{ comercial}} = 10,95 \times (100 / 36) / 1,13 = 26,9 \text{ cm}^3$.