

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

Curso **2010-2011**

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 1A. - Para los elementos A, B, C y D, de números atómicos 3, 10, 20 y 35, respectivamente:

- Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.
- Indique su situación en la tabla periódica (periodo y grupo).
- Justifique si los siguientes números cuánticos pueden corresponder a los electrones más externos de alguno de ellos, indicando a cuál: (2,1,0,+1/2); (3,0,1,+1/2); (3,2,1,+1/2); (4,1,1,+1/2).
- Justifique cuál de estos elementos tiene la menor reactividad química.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2A.- Las siguientes afirmaciones son todas falsas. Reescríbalas para que sean correctas, justificando los cambios realizados:

- Una disolución acuosa 0,01 M de ácido nítrico tiene pH = 4.
- Un ácido muy débil ($K_a < 10^{-8}$) en disolución acuosa da lugar a un pH ligeramente superior a 7.
- El valor de la constante de basicidad de la piridina ($K_b = 1,6 \times 10^{-9}$) es 4 veces el de la anilina ($K_b = 4 \times 10^{-10}$) y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 4 veces mayor.
- Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario duplicar su concentración.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3A.- Se intenta oxidar cobre metálico ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$) por reacción con ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Considerando los potenciales indicados:

- Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción de los tres ácidos.
- Calcule E^0 para las reacciones de oxidación del cobre con los tres ácidos y justifique que solo una de ellas es espontánea.

Datos. $E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Pregunta 4A.- El acetileno o etino (C_2H_2) se hidrogena para producir etano. Calcule a 298 K:

- La entalpía estándar de la reacción.
- La energía de Gibbs estándar de reacción.
- La entropía estándar de reacción.
- La entropía molar del hidrógeno.

Datos a 298 K	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_2H_2	227	209	200
C_2H_6	- 85	- 33	230

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5A.- Cuando se ponen 0,7 moles de N_2O_4 en un reactor de 10 L a 359 K se establece el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ y la presión es de 3,3 atm. Calcule:

- La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.
- El valor de K_c .
- Si el sistema se comprime hasta reducir el volumen a 8 L ¿cuál sería la presión total en el equilibrio?

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

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

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Considere los procesos de licuación del hidrógeno: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{l})$, $\Delta H_1 = -1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; y de combustión del mismo gas: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H_c = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- En ambos procesos $\Delta S < 0$.
- Ambos procesos son espontáneos a cualquier temperatura.
- Para la combustión $\text{H}_2(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se tiene $\Delta H'_c = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- La energía de cada enlace O-H es $242/2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2B.- El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_s = 1,8 \times 10^{-11}$).

- Formule el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escriba la expresión para K_s .
- Calcule la solubilidad en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico?
- ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3B.- Nombre y formule, según corresponda, las siguientes parejas de moléculas orgánicas:

- $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_3$ y butanal.
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH}$ y 2-metil-2-propanol.
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$ y ácido 3-pentenoico.
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH--CH}_3$ y fenilamina.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 4B.- A 50 mL de una disolución ácida de MnO_4^- 1,2 M se le añade un trozo de 14,7 g de Ni(s), obteniéndose Mn^{2+} y Ni^{2+} .

- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción iónica global.
- Justifique cuantitativamente que el MnO_4^- sea el reactivo limitante.
- Calcule la concentración final de iones Ni^{2+} y Mn^{2+} en disolución, suponiendo que el volumen no ha variado.
- Determine la masa de Ni que queda sin reaccionar.

Dato. Masa atómica Ni = 58,7.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5B.- El fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) es un ácido monoprótico muy débil. Una disolución acuosa 0,75 M de fenol tiene un pH = 5,0. Calcule:

- El grado de disociación.
- El valor de K_a del fenol.
- La disolución inicial se diluye hasta conseguir que el grado de disociación sea $3,0 \times 10^{-5}$. ¿Cuál será la concentración total de fenol tras la dilución?
- ¿Cuál es el pH de la disolución del apartado c)?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

QUÍMICA
SOLUCIONES (orientaciones para el corrector)

OPCIÓN A

Pregunta 1A.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) A (Z=3): $1s^2 2s^1$; B (Z=10): $1s^2 2s^2 2p^6$;
C (Z=20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; D (Z=35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
- b) Situación en el sistema periódico
A: Grupo 1 (1A, metales alcalinos), período 2°.
B: Grupo 18 (8A, gases nobles), período 2°.
C: Grupo 2 (2A, metales alcalinotérreos), período 4°.
D: Grupo 17 (7A, halógenos), período 4°.
- c) (2,1,0,+1/2) Corresponde a un electrón 2p por lo que podría pertenecer al elemento B.
(3,0,1,+1/2) Esta combinación de números cuánticos no es posible, porque si $l=0$ no es posible $m=1$.
(3,2,1, +1/2) Corresponde a un electrón 3d, por tanto no pertenece a ningún elemento de los indicados.
(4,1,1,+1/2) Corresponde a un electrón 4p, por lo que podría pertenecer al elemento D.
- d) Es previsible que el elemento B, que es un gas noble, sea el que tenga una reactividad química menor al ser un elemento muy estable.

Pregunta 2A.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2$. Por tanto: “Una disolución acuosa 0,01 M de ácido nítrico tiene $\text{pH}=2$ ”. También es correcta la respuesta. “Una disolución acuosa 10^{-4} M de ácido nítrico tiene $\text{pH}=4$ ”.
- b) $\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$, aunque K_a sea pequeña se generan H^+ y $\text{pH} < 7$. Por tanto “Un ácido muy débil ($K_a < 10^{-8}$) en disolución acuosa da lugar a pH inferior a 7”.
- c) $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$, $K_b = c\alpha^2/(1-\alpha) \approx c\alpha^2 \Rightarrow \alpha = (K_b/c)^{1/2}$. Por tanto “El valor de la constante de basicidad de la piridina ($K_b=1,6 \times 10^{-9}$) es 4 veces el de la anilina y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 2 veces mayor”.
- d) $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$, el pH aumenta una unidad si $\log[\text{OH}^-]$ aumenta una unidad y para ello $[\text{OH}^-]$ debe multiplicarse por 10. Por tanto “Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario multiplicar por 10 su concentración”.

Pregunta 3A.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) Reducción ac. nítrico: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Reducción ac. sulfúrico: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Reducción ac. clorhídrico: $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ es una oxidación)
- b) Con ácido nítrico: $E^0 = 0,96 - (0,34) = 0,62 \text{ V} > 0 \Rightarrow$ reacción espontánea
Con ácido sulfúrico: $E^0 = 0,17 - (0,34) = -0,17 \text{ V} < 0 \Rightarrow$ reacción no espontánea
Con ácido clorhídrico: $E^0 = 0,0 - (0,34) = -0,34 \text{ V} < 0 \Rightarrow$ reacción no espontánea

Pregunta 4A.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



- a) $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f,p}^\circ - \sum \Delta H_{f,r}^\circ = -85 - (227) = -312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
b) $\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{f,p}^\circ - \sum \Delta G_{f,r}^\circ = -33 - (209) = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c) $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = (\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ) / T = [-312 - (-242)] / 298 = -0,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
d) $\Delta S_r^\circ = \sum S_p^\circ - \sum S_r^\circ = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - 2 S^\circ(\text{H}_2) \Rightarrow S^\circ(\text{H}_2) = [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta S_r^\circ] / 2$
 $S^\circ(\text{H}_2) = [230 - 200 - (-230)] / 2 = 130 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

- a) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 $n_{\text{eq}} \quad 0,7-x \quad \quad 2x \quad \quad n_t = 0,7 + x$
 $p \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$; $n_t = 3,3 \times 10 / (0,082 \times 359) = 1,12 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,42 \text{ mol}$
 $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,028 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,084 \text{ M}$.
- b) $K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4] = (0,084)^2 / 0,028 = 0,25$
- c) $K_c = \frac{(2x'/V)^2}{(0,7-x')/V} = \frac{(2x')^2}{8(0,7-x')} \Rightarrow x' = 0,39 \text{ mol} \Rightarrow n'_t = 1,09$
 $p = 1,09 \times 0,082 \times 359 / 8 = 4,01 \text{ atm}$

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- Verdadera, en ambos procesos el número de moles gaseosos se reduce por tanto la entropía disminuye.
- Falsa, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, ya que $\Delta S < 0$ los procesos serán no espontáneos ($\Delta G > 0$) a alta temperatura.
- Verdadera, usando la ley de Hess, $H_2(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ se puede escribir como [combustión(H_2,g)] - [licuación(H_2,g)], y por tanto $\Delta H'_c = \Delta H_c - \Delta H_l = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Falsa, en términos de energía de enlace, $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H_c = E(H-H) + \frac{1}{2} E(O=O) - 2E(O-H)$, por tanto $E(O-H)$ sería $242/2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ solo si $E(H-H) = E(O=O) = 0$.

Pregunta 2B.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2 OH^-(ac)$; $K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$
- $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$; $s = 1,65 \times 10^{-4} \text{ M}$
- Al añadir un ácido, $[H^+] \uparrow$ y $[OH^-] \downarrow$, por tanto el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la solubilidad aumenta.
- $MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$; se está añadiendo un ion común (Mg^{2+}) a la disolución, por tanto el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la solubilidad disminuye.

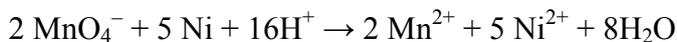
Pregunta 3B.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- Butanona y $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$
- 1-Butanol y $CH_3-COH(CH_3)-CH_3$
- Ácido propanoico y $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$

- Metilpropilamina y 

Pregunta 4B.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- $5 (Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^-)$ Oxidación
- $2 (MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$ Reducción



- $n_0(MnO_4^-) = 1,2 \times 0,05 = 0,06 \text{ mol}$
 $n_0(Ni) = 14,7 / 58,7 = 0,25 \text{ mol}$
Para reacción completa de $n_0(MnO_4^-)$: $0,06 \times 5 / 2 = 0,15 \text{ mol Ni} < n_0(Ni) \Rightarrow$ se agota MnO_4^-
- $n_f(Ni^{2+}) = n_0(MnO_4^-) \times 5 / 2 = 0,15 \text{ moles} \Rightarrow [Ni^{2+}]_f = 0,15 / 0,050 = 3 \text{ M}$
 $n_f(Mn^{2+}) = n_0(MnO_4^-) = 0,06 \text{ moles} \Rightarrow [Mn^{2+}]_f = 0,06 / 0,050 = 1,2 \text{ M}$
- $n_f(Ni) = n_0(Ni) - n_f(Ni^{2+}) = 0,25 - 0,15 = 0,1 \text{ mol Ni}$
 $m_f(Ni) = 0,1 \times 58,7 = 5,87 \text{ g Ni}$

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

- $C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$
 $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$
 $pH = 5,0 \Rightarrow [H^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \alpha = 1,0 \times 10^{-5} / 0,75 = 1,33 \times 10^{-5}$
- $K_a = c \cdot \alpha^2 / (1-\alpha) = 1,3 \times 10^{-10}$
- $\alpha' = 3,0 \times 10^{-5}$
 $K_a \approx c' \cdot \alpha'^2 \Rightarrow c' = 1,3 \times 10^{-10} / (3,0 \times 10^{-5})^2 = 0,14 \text{ M}$
- $[H^+] = c' \cdot \alpha' = (0,14) \cdot (3,0 \times 10^{-5}) = 4,2 \times 10^{-6} \text{ M}$
 $pH = -\log(4,2 \times 10^{-6}) = 5,4$

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN Y CALIFICACIÓN

Cada una de las preguntas se podrá calificar con un máximo de 2 puntos.

Si se han contestado preguntas de más de una opción, únicamente deberán corregirse las de la opción a la que corresponda la pregunta resuelta 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 las preguntas.

Distribución de puntuaciones máximas para este ejercicio

OPCIÓN A

Pregunta 1A.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 2A.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 3A.- 1 punto cada uno de los apartados.

Pregunta 4A.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 5A.- 0,75 puntos los apartados a) y c), y 0,5 puntos el apartado b).

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 2B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 3B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 4B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.

Pregunta 5B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados.