

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOGSE)
Curso 2008-2009 (Junio)

MATERIA: QUÍMICA

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.- La primera y segunda energía de ionización para el átomo A, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^1$, son 520 y $7300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente:

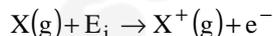
- Indique qué elemento es A, así como el grupo y periodo a los que pertenece.
- Defina el término energía de ionización. Justifique la gran diferencia existente entre los valores de la primera y la segunda energía de ionización del átomo A
- Ordene las especies A, A^+ y A^{2+} de menor a mayor tamaño. Justifique la respuesta.
- ¿Qué elemento presenta la misma configuración electrónica que la especie iónica A^+ ?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Litio (Li): $\left\{ \begin{array}{l} \text{Periodo : 2} \\ \text{Grupo : 1 (Alcalinos)} \end{array} \right.$

b. Es la energía mínima necesaria que hay que aportar para separar un electrón de un átomo gaseoso en su estado fundamental.



La 1ª energía de ionización separa un electrón situado en el nivel 2, obteniendo el ión una configuración electrónica de He (gas noble). La 2ª energía de ionización separa un electrón situado en el nivel 1, más próximo al núcleo, y por tanto más fuertemente atraído por este.

Se puede concluir que 2ª energía de ionización es muy superior a la 1ª por las siguientes razones:

- La 2ª E_i de un átomo es más elevada que la primera ya que el exceso de carga positiva del núcleo da origen a una mayor fuerza de atracción sobre los electrones restantes.
- La fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que los separa. La 1ª E_i separa un e^- del nivel 2 mientras que la 2ª E_i separa un e^- del nivel 1, más cercano y por tanto con mayor fuerza de atracción sobre él.
- La 2ª E_i en el caso del Li debe superar la estabilidad de una estructura electrónica estable (capa llena), por lo que será superior.

c. Las tres especies A, A^+ y A^{2+} , tienen el mismo núcleo y solo se diferencian en el número de electrones, por lo tanto a mayor exceso de carga positiva mayor es la fuerza de atracción sobre los electrones restantes y menor será su radio.



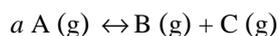
d. El Helio ($Z = 2$). He: $1s^2$

Cuestión 2.- Para la reacción: $a A (g) \leftrightarrow B (g) + C (g)$, el coeficiente estequiométrico a podría tener los valores 1, 2 ó 3. Indique de manera razonada el valor de a , los signos de las magnitudes termodinámicas ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 , y el intervalo de temperatura en el que la reacción sería espontánea, para cada uno de los siguientes casos particulares:

- i) Caso A: La concentración de A en el equilibrio disminuye si aumenta la temperatura o la presión.
- ii) Caso B: La concentración de A en el equilibrio aumenta si aumenta la temperatura o la presión.

Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

Solución.



- i) Que la concentración de A disminuye respecto de la de equilibrio, indica que el sistema se desplaza a la derecha (hacia productos).
Si se aumenta la temperatura, según Le Chatelier, los sistemas evolucionan consumiendo calor, sentido endotérmico, por lo tanto en este caso el sentido endotérmico es hacia la derecha, la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$).
Al aumentar la presión, el sistema se desplaza hacia donde menor volumen gaseoso ocupe, por lo tanto, la reacción tendrá mayor volumen gaseoso en reactivos que en productos $a = 3$. $3A(g) \leftrightarrow B(g) + C(g)$
Si $a = 3$, el sistema estará pasando de 3 componentes gaseosos a dos, se ordena y la entropía disminuye ($\Delta S < 0$).
Si $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ y $T > 0$ (Temperatura absoluta), por la definición de energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ a cualquier temperatura. La reacción es no espontánea a cualquier temperatura.
- ii) Si la concentración de A aumenta respecto a la de equilibrio, indica que el sistema se desplaza a la izquierda (hacia reactivos).
Si al aumentar la temperatura el sistema se desplaza hacia la izquierda, el sentido endotérmico de la reacción es hacia la izquierda, la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$).
Si al aumentar la presión el sistema se desplaza a la izquierda será porque en reactivos habrá menor número de moles gaseosos que en productos, $a = 1$.
 $A(g) \leftrightarrow B(g) + C(g)$.
Si $a = 1$, el sistema está pasando de un componente gaseoso a dos, se desordena, aumenta la entropía ($\Delta S > 0$).
Si $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ y $T > 0$ (Temperatura absoluta), por la definición de energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ a cualquier temperatura. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.

Cuestión 3.- Justifique si son verdaderas o falsas cada una de las afirmaciones siguientes:

- a) La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.
- b) En una reacción con $\Delta H < 0$, la energía de activación del proceso directo (E_a) es siempre menor que la del proceso inverso (E_a').
- c) Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción del apartado anterior, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- d) Alcanzado el equilibrio, las constantes cinéticas de los procesos directo e inverso son siempre iguales.

Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

Solución.

a. **Verdadero.** La presencia de catalizadores en una reacción solo modifica la velocidad de reacción variando la energía de activación. No modifica las variaciones de las funciones de estado, y por tanto, no modifica la constante de equilibrio que es función de la energía libre.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$$

Desde el punto de vista cinético, la constante de equilibrio es el cociente entre las constante de velocidad de la reacción directa e inversa. La presencia de catalizador, modifica por igual la energía de activación de la reacción directa como de la inversa, y por tanto el cociente de las constantes cinéticas (constante de equilibrio) no se modifica.

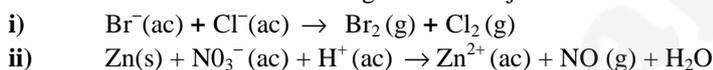
b. Verdadero.



c. Verdadero. Según Le Chatelier al introducir una perturbación en un sistema en equilibrio, este evoluciona en contra de la perturbación. Si aumenta la temperatura, el sistema evolucionará en el sentido en que haga disminuir la temperatura, lo cual consigue absorbiendo calor, desplazándose en el sentido endotérmico. Como la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), el sentido endotérmico será hacia reactivos.

d. Falsa. Al alcanzar el equilibrio, se igualan las velocidades de reacción directa e inversa, pero no las constantes de velocidad, las cuales si la temperatura es constante, permanecen constantes durante todo el proceso.

Cuestión 4.- Dadas las dos reacciones siguientes sin ajustar:



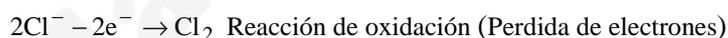
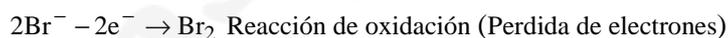
- Justifique por qué una de ellas no se puede producir.
- Ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción de la reacción que sí se puede producir.
- Ajuste la reacción global de la reacción que sí se puede producir.
- Justifique si es espontánea dicha reacción.

Datos: $E^0 \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,06 \text{ V}$; $E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$; $E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$; $E^0 \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V}$
 Puntuación máxima por apartado: 1,0 punto.

Solución.

a. Todas las reacciones de transferencia de electrones (Red-Ox) deben llevar apareadas una reacción de oxidación (perdida de electrones) y una de reducción (ganancia de electrones).

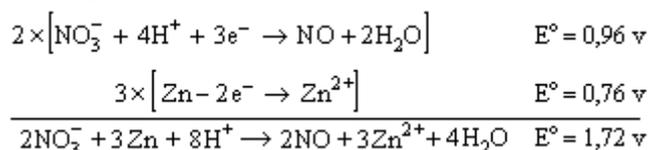
La primera reacción que se propone no se puede llevar a cabo ya que ambos son procesos de oxidación, y todo proceso de oxidación requiere un proceso de reducción.



b. Semireacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Semireacción de oxidación: $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

c. Se combinan las semirreacciones de reducción y oxidación para eliminar los electrones, obteniendo la reacción iónica global.



d. El potencial de la reacción está relacionado con la energía libre por la expresión:

$$\Delta G^0 = -n F E^0$$

Donde n y F son valores positivos, como el potencial es positivo ($E^0 = 1,72 \text{ v}$), la energía libre es negativa, **reacción espontánea**.

Cuestión 5.- Partiendo del propeno se llevan a cabo las siguientes series de reacciones:

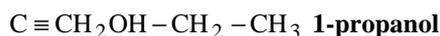
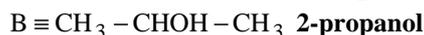
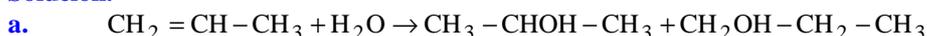


El producto mayoritario (B) de la reacción anterior con un oxidante fuerte genera el compuesto D y el producto minoritario (C) en presencia de ácido metanoico da lugar al compuesto E.

- Escriba la primera reacción y nombre los productos B y C.
- Explique por qué el producto B es el mayoritario.
- Escriba la reacción en la que se forma D y nómbrelo
- Escriba la reacción en la que se forma E y nómbrelo.

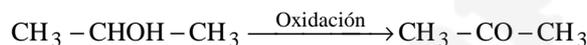
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

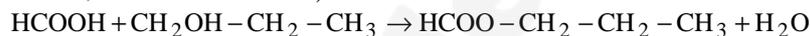


b. Reacción de adición electrófila a doble enlace. El reactivo electrófilo atacante (H^+), puede generar dos carbocationes, uno secundario ($\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$) y otro primario ($\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), siendo más estable el secundario que el primario, debido a que tiene más facilidad de repartir la carga positiva entre los carbonos vecinales, formándose mayoritariamente, regla de Markownikoff.

c. Se llevan a cabo en presencia de oxidantes tipo permanganato potásico ó dicromato de sodio, obteniéndose **propanona**



d. Reacción de esterificación entre un ácido y un alcohol, obteniéndose **metanoato de propilo** (Sustitución nucleofila, reactivo atacante H^+).



SEGUNDA PARTE

OPCIÓN A

Problema 1.- Para la reacción $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

- a) Calcule la entalpía de reacción a 25 °C.
- b) Calcule hasta qué temperatura la reacción será espontánea, sabiendo que para esta reacción $\Delta S^\circ = -146,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- c) Si reaccionan 2L de NO, medidos a 293K y 1,2 atm, con exceso de O_2 ¿Cuánto calor se desprenderá?

Datos. $\Delta H_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) = 90,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 33,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

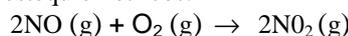
Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0,75 puntos; e) 0.5 puntos

Solución.

a. La entalpía es una función de estado y por tanto sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales y finales. Para una reacción química:

$$\Delta H_R^\circ = \sum p \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Productos}) - \sum r \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Reactivos})$$

donde r y p se refieren a los coeficientes estequiométricos.



$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - [2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$ Por convenio, la entalpía de formación de los elementos en estado natural es cero.

$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot 33,18 - 2 \cdot (90,25) = -114,14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ Reacción exotérmica.}$$

b. El criterio de espontaneidad de las reacciones se asocia al signo de la variación de energía libre.

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

- Si $\Delta G < 0$ Reacción espontánea.
- Si $\Delta G = 0$ Reacción en equilibrio.
- Si $\Delta G > 0$ Reacción no-espontánea.

En reacciones en las que los signos de las variaciones de entalpía y entropía coincidan (los dos positivos ó los dos negativos), el signo de la variación de energía libre dependerá de la temperatura y por tanto la espontaneidad de la reacción también.

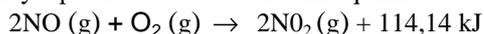
Para reacciones exotérmica ($\Delta H < 0$) con disminución de entropía ($\Delta S < 0$), la espontaneidad de la reacción disminuye a medida que aumenta la temperatura, pasando a no espontáneas para temperaturas superiores a la de equilibrio.

Temperatura de equilibrio: $\Delta G = 0 = \Delta H - T_{\text{Eq}} \cdot \Delta S$

$$T_{\text{Eq}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-114,14 \text{ kJ mol}^{-1}}{-146,4 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 779,6 \text{ K}$$

Para $T > 779,6 \text{ K}$ reacción no espontánea

c. Por factores se conversión y a partir de la ecuación termoquímica:



$$\frac{Q}{\text{NO}} = \frac{114,14}{2} \Rightarrow \Delta Q = \frac{114,14}{2} \cdot n(\text{NO})$$

$$n(\text{NO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 293 \text{ K}} \approx 0,1 \text{ mol}$$

$$\Delta Q = \frac{114,14}{2} \cdot 0,1 = 5,7 \text{ kJ se desprenden}$$

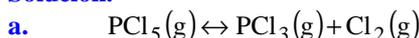
Problema 2.- El pentacloruro de fósforo se descompone con la temperatura dando tricloruro de fósforo y cloro. Se introducen 20,85 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado de 1 L, y se calientan a 250 °C hasta alcanzar el equilibrio. A esa temperatura todas las especies están en estado gaseoso y la constante de equilibrio K_c vale 0,044.

- Formule y ajuste la reacción química que tiene lugar
- Obtenga la concentración en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada una de las especies de la mezcla gaseosa a esa temperatura
- ¿Cuál será la presión en el interior del recipiente?
- Obtenga la presión parcial de Cl_2 .

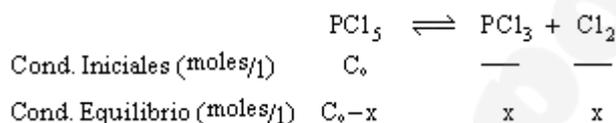
Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: P = 31,0; Cl = 35,5

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos

Solución.



b. Para resolver el ejercicio es conveniente plantear el siguiente cuadro de reacción, donde C_0 representa la concentración inicial del pentacloruro de fósforo y x la concentración del mismo que se disocia



Aplicando la ley de acción de masas al equilibrio

$$K_c = \frac{|\text{PCl}_3| \cdot |\text{Cl}_2|}{|\text{PCl}_5|} = \frac{x \cdot x}{C_0 - x} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

ordenando se obtiene una ecuación de segundo grado.

$$x^2 + K_c x - C_0 K_c = 0$$

La concentración inicial del pentacloruro (C_0) se calcula a partir del número de moles iniciales y del volumen.

$$C_0 = \frac{n_0(\text{PCl}_5)}{V} = \frac{m(\text{PCl}_5)}{M(\text{PCl}_5) \cdot V} = \frac{20,85}{208,5 \cdot 1} = 0,1 \text{ M}$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$x^2 + 0,044x - 0,1 \cdot 0,044 = 0: \begin{cases} x = 0,048 \\ x = -0,09 \text{ Sin sentido químico} \end{cases}$$

Concentraciones en el equilibrio: $\begin{cases} |\text{PCl}_5| = 0,1 - 0,048 = 0,052 \text{ M} \\ |\text{PCl}_3| = |\text{Cl}_2| = 0,048 \text{ M} \end{cases}$

c. La presión en el interior del recipiente se calcula mediante la ecuación de estado de gases ideales.

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$n = n(\text{PCl}_5) + n(\text{PCl}_3) + n(\text{Cl}_2) = |\text{PCl}_5| \cdot V + |\text{PCl}_3| \cdot V + |\text{Cl}_2| \cdot V = 0,052 \cdot 1 + 0,048 \cdot 1 + 0,048 \cdot 1 = 0,148 \text{ mol}$$

$$P = \frac{0,148 \cdot 0,082 \cdot 523}{1} = 6,3 \text{ atm}$$

d. $P = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = |\text{Cl}_2| \cdot R \cdot T = 0,048 \cdot 0,082 \cdot 523 = 2,1 \text{ atm}$

OPCIÓN B

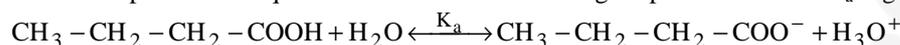
Problema 1.- El ácido butanoico es un ácido débil siendo su $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Calcule:

- a) El grado de disociación de una disolución 0,05 M del ácido butanoico
- b) El pH de la disolución 0,05 M
- c) El volumen de una disolución de hidróxido de sodio 0,025 M necesario para neutralizar 100 mL de disolución 0,05 M de ácido butanoico

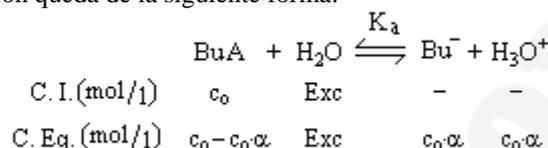
Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0.75 puntos; c) 0,5 puntos.

Solución.

a. Ácido débil monoprotico. Su equilibrio de disociación esta regido por la constante K_a según:



En adelante denominaré al ácido butanoico como BuH, y al ión butanoato como Bu^- . Si α es el grado de disociación, el cuadro de reacción queda de la siguiente forma:



Aplicando la ley de Ostwald al equilibrio de disociación

$$K_a = \frac{[\text{Bu}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BuH}]} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

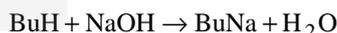
Hipótesis : $\alpha < 0.05$: $\left\{ \begin{array}{l} K_a = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha} \\ 1-\alpha \rightarrow 1 \end{array} \right. \Rightarrow K_a = c_0\alpha^2$ despejando : $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,5 \times 10^{-5}}{0,05}} = 0,0173 < 0,05 \Rightarrow \text{Válida}$$

Grado de disociación: $\alpha = 1,73\%$

b. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(c_0\alpha) = -\log(0,05 \cdot 0,0173) = 3,1$

c. Reacción de neutralización:



Factor de conversión: $\frac{\text{NaOH}}{\text{BuH}} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = n(\text{BuH})$

Por estar en disolución el número de moles se calcula como concentración \times volumen

$$\begin{aligned} M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} &= M(\text{BuH}) \cdot V_{\text{BuH}} \\ V_{\text{NaOH}} &= V_{\text{BuH}} \cdot \frac{M(\text{BuH})}{M(\text{NaOH})} = 100 \times 10^{-3} \cdot \frac{0,05}{0,025} = 200 \times 10^{-3} \text{ L} = 200 \text{ mL} \end{aligned}$$

Problema 2.- Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene Cu^{2+} y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrolisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre.

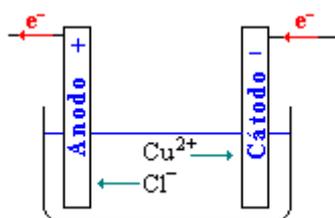
- Calcule la masa atómica del cobre.
- ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 760 mm de Hg)?
- ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % peso) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que el peso del cátodo no variaba?

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

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

Solución.

a. Electrólisis del catión Cu^{2+} .



Semireacción catódica: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Semireacción anódica: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Factor de conversión: $\frac{\text{Cu}}{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-)$

El número de moles de electrones que atraviesan el sistema se obtiene dividiendo la carga que atraviesa el sistema por la carga que tiene un mol de

electrones ($F = q_e \cdot N_A = 96500\text{ C/mol}$)

$$n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-) : \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \frac{I \cdot t}{F}$$

$$M(\text{Cu}) = \frac{2F \cdot m(\text{Cu})}{I \cdot t} = \frac{2 \cdot 96500\text{ C mol}^{-1} \cdot 1,08\text{ g}}{5\text{ A} \cdot 656\text{ s}} = 63,5\text{ g/mol}$$

Nota: Amperio = $\frac{\text{Columbio}}{\text{segundo}}$

b. Factor de conversión: $\frac{\text{Cl}_2}{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-)$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{1}{2} \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1}{2} \frac{5 \cdot 656}{96500} = 0,017\text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,017 \cdot 0,082 \cdot 393}{1} = 0,408\text{ L} = 408\text{ mL}$$

c. $\frac{\text{Cu}}{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-)$ $\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{1}{2} \frac{I \cdot t}{F}$ $m(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \frac{I \cdot t}{F} M(\text{Cu})$

$$m(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \frac{5 \cdot 25 \times 60}{96500} \cdot 63,5 = 2,47\text{ g}$$

$$\% \text{ Cu} = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Pieza})} \cdot 100 = \frac{2,47}{4,11} \cdot 100 = 60\%$$