



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

MODELO

Modelo 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 planteados 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 el segundo elemento alcalinotérreo y para el tercer elemento del grupo de los halógenos:

- Escriba su configuración electrónica.
- Escriba los cuatro números cuánticos de su último electrón.
- ¿Cuál de los dos elementos tendrá mayor afinidad electrónica, en valor absoluto? Justifique la respuesta.
- ¿Cuál de los dos elementos es más oxidante? Justifique la respuesta

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2A.- Diga si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones, razonando sus respuestas:

- El acetato de sodio origina en agua una disolución básica. Dato. $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Los enlaces alrededor del átomo de nitrógeno en el NH_4^+ presentan geometría tetraédrica que puede justificarse planteando una hibridación sp^3 .
- El ión bicarbonato (HCO_3^-) se comporta como un electrolito anfótero.
- La solubilidad del fluoruro de magnesio en agua es $8,25 \cdot 10^{-5}$ M. Dato. $K_s = 6,8 \cdot 10^{-9}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3A.- Con los datos de potenciales normales de Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn , conteste razonadamente:

- ¿Se produce reacción si a una disolución acuosa de sulfato de zinc se le añade cobre metálico?
- Si se quiere hacer una celda electrolítica con las dos especies del apartado anterior, ¿qué potencial mínimo habrá que aplicar?
- Para la celda electrolítica del apartado b) ¿Cuáles serán el polo positivo, el negativo, el cátodo, el ánodo y qué tipo de semirreacción se produce en ellos?
- ¿Qué sucederá si añadimos zinc metálico a una disolución de sulfato de cobre?

Datos. $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 4A.- Para la reacción $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, calcule:

- La entalpía y la energía Gibbs de reacción estándar a 298 K.
- La entropía de reacción estándar a 298 K.
- La temperatura a partir de la cuál la reacción es espontánea en condiciones estándar.
- ¿Cuál es el valor de la entropía molar del Cl_2 ?

Datos a 298 K.

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
PCl_5	-374,9	-305,0	365
PCl_3	-287,0	-267,8	312

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5A.- A 532 K se introducen 0,1 moles de PCl_5 en un recipiente X de 1,2 L y 0,1 moles en otro recipiente Y. Se establece el equilibrio $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, y la cantidad de PCl_5 se reduce un 50% en el recipiente X y un 90% en el recipiente Y. Todas las especies se encuentran en fase gaseosa. Calcule:

- La presión en el equilibrio en el recipiente X.
- La constante de equilibrio K_c .
- El volumen del recipiente Y.
- La presión en el equilibrio en el recipiente Y.

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

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Considerando la ecuación termoquímica de evaporación del agua: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, y teniendo en cuenta que para evaporar agua líquida es necesario calentar, justifique utilizando criterios termodinámicos las siguientes afirmaciones (todas ellas verdaderas):

- Si a presión atmosférica la temperatura se eleva por encima de la temperatura de ebullición se tiene únicamente vapor de agua.
- Si a la temperatura de ebullición del agua se aumenta la presión, el vapor de agua se condensa.
- La evaporación del agua tiene $\Delta S^\circ > 0$.
- El cambio de energía interna del proceso es menor que el cambio de entalpía.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2B.- En sendos recipientes R1 y R2, de 1 L cada uno, se introduce 1 mol de los compuestos A y B, respectivamente. Se producen las reacciones cuya información se resume en la tabla:

	Reacción	Concentración inicial	Ecuación cinética reacción directa	Constante cinética	Constante de equilibrio
R1	$\text{A} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$	$[\text{A}]_0 = 1 \text{ M}$	$v_1 = k_1 [\text{A}]$	$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$	$K_1 = 50$
R2	$\text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{F}$	$[\text{B}]_0 = 1 \text{ M}$	$v_2 = k_2 [\text{B}]$	$k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$	$K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$

Justifique las siguientes afirmaciones, todas ellas verdaderas.

- La velocidad inicial es mucho menor en R1 que en R2.
- Cuando se alcance el equilibrio, la concentración de A será menor que la de B.
- Una vez alcanzado el equilibrio, tanto A como B siguen reaccionando, pero a velocidad inferior a la velocidad inicial.
- Para las reacciones inversas en R1 y R2 se cumple $k_{-1} < k_{-2}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3B.- Indique si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas. Justifíquelas.

- El 2-butanol y el 1-butanol son isómeros de cadena.
- La combustión de un hidrocarburo saturado produce dióxido de carbono y agua.
- El 1-butanol y el dietiléter son isómeros de posición.
- Al hacer reaccionar 1-cloropropano con hidróxido de potasio en medio alcohólico, se obtiene propanol.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 4B.- El dicromato de potasio oxida al yoduro de sodio en medio ácido sulfúrico formándose, entre otros, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de cromo (III) y yodo molecular.

- Formule las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Formule la reacción iónica y diga cuáles son las especies oxidante y reductora.
- Formule la reacción molecular.
- Si tenemos 120 mL de disolución de yoduro de sodio y se necesitan para su oxidación 100 mL de disolución de dicromato de potasio 0,2 M, ¿cuál es la molaridad de la disolución de yoduro de sodio?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5B.- Se dispone de una muestra impura de hidróxido de sodio y otra de ácido clorhídrico comercial de densidad $1,189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ que contiene un 35 % en peso de ácido puro. Calcule:

- La molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.
- La pureza de la muestra de hidróxido de sodio si 100 g de la misma son neutralizados con 100 mL de ácido clorhídrico comercial.
- El pH de la disolución formada al añadir 22 g de la muestra impura de hidróxido a 40 mL del clorhídrico comercial y diluir la mezcla hasta conseguir un volumen de 1 L.

Datos. Masas atómicas: H = 1; Na = 23; O = 16; Cl = 35,5

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

QUÍMICA
SOLUCIONES (orientaciones para el corrector)

OPCIÓN A

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

- a) 2º elemento alcalinotérreo; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
3º elemento halógeno; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
- b) $(3, 0, 0, \pm 1/2)$ y $(4, 1, -1, \pm 1/2)$; $(4, 1, 0, \pm 1/2)$; $(4, 1, 1, \pm 1/2)$ nota: es válido cualquiera de los 3
- c) El halógeno tiene mayor afinidad electrónica, ya que según su configuración electrónica tiene tendencia a captar un electrón para formar un anión muy estable.
- d) El halógeno, por su tendencia a reducirse, pasando al correspondiente anión.

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

- a) Cierto. El acetato de sodio es un electrolito fuerte y en agua está completamente dissociado.
 $NaAc \rightarrow Ac^- + Na^+$ y $Ac^- + H_2O \rightarrow AcH + OH^-$, pH básico
- b) Cierto. Los cuatro orbitales atómicos donde están los cuatro electrones de valencia del N se hibridan para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 , orientados hacia los vértices de un tetraedro.
- c) Cierto. El ión bicarbonato se puede comportar como ácido o como base:
 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$ y $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$
- d) Falsa. $MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2F^-$ $K_s = 4s^3$; $s = 0,027 M$

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

- a) Como $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) < E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$, no se produce reacción.
- b) $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$ $E^\circ_1 = -0,76 V$
 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$ $E^\circ_2 = -0,34 V$
-
- $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$ $E^\circ = -1,10 V$ Al menos es necesario aplicar 1,10 V
- c) Polo negativo = CÁTODO = semireacción de reducción = Zn
Polo positivo = ÁNODO = semireacción de oxidación = Cu
- d) Reaccionarán espontáneamente pues $E > 0$
 $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$ $E^\circ_1 = 0,34 V$
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ $E^\circ_2 = 0,76 V$
-
- $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$ $E^\circ = 1,10 V$

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

- a) $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(PCl_3) + \Delta H^\circ_f(Cl_2) - \Delta H^\circ_f(PCl_5) = 87,9 kJ \cdot mol^{-1}$
 $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(PCl_3) + \Delta G^\circ_f(Cl_2) - \Delta G^\circ_f(PCl_5) = 37,2 kJ \cdot mol^{-1}$ donde $\Delta H^\circ_f(Cl_2) = \Delta G^\circ_f(Cl_2) = 0$.
- b) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = 170 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- c) Reacción espontánea a partir del cambio de signo de ΔG° :
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \Rightarrow T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 517 K \Rightarrow$ Reacción espontánea si $T > 517 K$.
- d) $\Delta S^\circ = S^\circ(PCl_3) + S^\circ(Cl_2) - S^\circ(PCl_5)$ $S^\circ(Cl_2) = \Delta S^\circ - S^\circ(PCl_3) + S^\circ(PCl_5) = 223 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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

- a) Reacción: $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
 $0,1-x$ x x ; $x = 0,05$ (en el recipiente X) ; $n_T = 0,1 + x = 0,15$
- $$P = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,15 \times 0,082 \times 532}{1,2} = 5,45 atm \text{ en el recipiente X}$$
- b) $K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x^2}{V \cdot (0,1-x)} = \frac{0,05^2}{1,2 \times (0,1-0,05)} = 0,042$
- c) $V' = \frac{x'^2}{K_c \cdot (0,1-x')} = \frac{0,09^2}{0,042 \times (0,1-0,09)} = 19,3 L$ para el recipiente Y
- d) $P' = \frac{n'_T \cdot R \cdot T}{V'} = \frac{0,19 \times 0,082 \times 532}{19,3} = 0,43 atm$ en el recipiente Y

OPCIÓN B

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

- Si no estamos a la temperatura de ebullición no hay equilibrio. Por encima de T_{eb} el sistema evoluciona de forma espontánea hasta que toda el agua líquida desaparece (proceso endotérmico), quedando solo vapor de agua.
- Ante un aumento de presión, el sistema en equilibrio evoluciona hacia donde hay menor número de moles gaseosos, es decir, hacia el agua líquida.
- El número de moles gaseosos es mayor en los productos. Por tanto, se produce un aumento del desorden y $\Delta S^{\circ} > 0$.
- $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta n \times R \times T$. Como $\Delta n = 1$ (moles gaseosos), el segundo sumando es positivo, luego $\Delta U < \Delta H$.

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

- Las ecuaciones cinéticas son del mismo orden y las concentraciones iniciales tienen el mismo valor. Dado que $k_1 < k_2$ se cumplirá que v_1 es 100 veces menor que v_2 .
- Dado que las constantes de equilibrio cumplen $K_1 > K_2$, el equilibrio de R1 está más desplazado hacia los productos que el de R2, por tanto $[A] < [B]$ en el equilibrio.
- El equilibrio es un proceso dinámico, donde las reacciones directa e inversa continúan. En el equilibrio $[A]$ y $[B]$ son menores a las concentraciones iniciales, por tanto las velocidades de reacción también.
- Por la ley de acción de masas se cumple $K_i = k_i/k_{-i} \Rightarrow k_{-1} = k_1/K_1 = 1/50$; $k_{-2} = 100/2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow k_{-1} < k_{-2}$.

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

- Falso, son isómeros de posición.
- Cierto. $C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2 O_2 \rightarrow n CO_2 + (n+1) H_2O$
- Falso, son isómeros de función.
- Falso, se obtiene 1-propeno.

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

- SR oxidación: $2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-$
SR reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$
- R iónica: $Cr_2O_7^{2-} + 6 I^- + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 3 I_2 + 7 H_2O$
oxidante: $K_2Cr_2O_7$; reductor: NaI (también es válido $Cr_2O_7^{2-}$ y I^- , respectivamente)
- $K_2Cr_2O_7 + 6 NaI + 7 H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3 I_2 + 7 H_2O$
- En 100 mL de disolución 0,2 M de dicromato, hay $n = M \times V = 0,1 \times 0,2 = 0,02$ moles de dicromato que oxidan a $0,02 \times 6 = 0,12$ moles de NaI
 $M = 0,12 \text{ moles} / 0,12 \text{ L} = 1 \text{ M}$

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

- En 1 L de HCl comercial hay $1189 \times 0,35 = 416,15$ g de HCl puro
 $M(HCl) = 35,5 + 1 = 36,5$; $[HCl] = 416,15/36,5 = 11,4 \text{ M}$
- 100 mL HCl \leftrightarrow 1,14 moles HCl; Al neutralizarse \rightarrow 1,14 moles de NaOH
 $M(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g}$; $1,14 \times 40 = 45,6$ de NaOH puros en 100 g de muestra \leftrightarrow pureza 45,6 %
- 22 g de NaOH impura \leftrightarrow $22 \times 0,456 = 10$ g NaOH pura \leftrightarrow $10/40 = 0,25$ moles de NaOH y de OH^-
40 mL de HCl comercial \leftrightarrow $11,4 \times 0,04 = 0,456$ moles de HCl y de H^+
 $0,456 - 0,25 = 0,206$ moles de exceso de H^+ \leftrightarrow $[H^+] = 0,206/1 = 0,206 \text{ M}$ \leftrightarrow $pH = -\log 0,206 = 0,69$

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 los problemas.

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.- 0,5 puntos cada uno de los apartados

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

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

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 el apartado a) y 0,75 puntos los apartados b) y c)