



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

Modelo Curso 2015-2016

MATERIA: QUÍMICA

MODELO

INSTRUCCIONES GENERALES Y CALIFICACIÓN

Después de leer atentamente todas las preguntas, el alumno deberá escoger **una** de las dos opciones propuestas y responder a las preguntas de la opción elegida.

CALIFICACIÓN: Cada pregunta se valorará sobre 2 puntos.

TIEMPO: 90 minutos.

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Considere los siguientes elementos: A es el alcalinotérreo del quinto periodo, B es el halógeno del cuarto periodo, C es el elemento de número atómico 33, D es el kriptón y E es el elemento cuya configuración electrónica de la capa de valencia es $5s^1$.

- Indique el grupo al que pertenece cada uno de los átomos.
- Justifique cuántos electrones con $m = -1$ posee el elemento E.
- Razone cuáles son los iones más estables que forman los elementos B y E.
- Indique razonadamente si el radio del ion A^{2+} es mayor que el del ion B^- .

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta A2.- En un reactor de 1 L se establece el siguiente equilibrio entre especies gaseosas: $NO_2 + SO_2 \rightleftharpoons NO + SO_3$. Si se mezclan 1 mol de NO_2 y 3 mol de SO_2 , al llegar al equilibrio se forman 0,4 mol de SO_3 y la presión es de 10 atm.

- Calcule la cantidad (en moles) de cada gas y sus presiones parciales en el equilibrio.
- Determine los valores de K_p y K_c para esta reacción.
- Justifique cómo se modifica el valor de K_p si la presión total aumenta. ¿Y el equilibrio?

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

Pregunta A3.- Un vinagre que contiene un 5 % en masa de ácido acético tiene un pH de 2,4. Calcule:

- La concentración molar inicial de la disolución del ácido.
- La densidad del vinagre.

Datos. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$. Masas atómicas: H = 1, C = 12, O = 16.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Pregunta A4.- Se lleva a cabo la electrolisis de una disolución acuosa de bromuro de sodio 1 M, haciendo pasar una corriente de 1,5 A durante 90 minutos.

- Ajuste las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.
- Justifique, sin hacer cálculos, cuál es la relación entre los volúmenes de gases desprendidos en cada electrodo, si se miden en iguales condiciones de presión y temperatura.
- Calcule el volumen de gas desprendido en el cátodo, medido a 700 mm Hg y 30 °C.

Datos. E° (V): $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,07$; $\text{O}_2/\text{OH}^- = 0,40$; $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71$. $F = 96485$ C. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

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

Pregunta A5.- El 2-propanol y el etilmetiléter son dos compuestos isómeros con propiedades muy diferentes.

- Formule dichos compuestos.
- Explique, en función de su estructura molecular, la razón por la que el alcohol presenta mayor punto de ebullición que el éter.
- ¿Cuál de los dos compuestos, cuando se deshidrata con ácido sulfúrico en caliente, da lugar a propeno? Escriba la reacción e indique de qué tipo de reacción se trata.
- Escriba la reacción de obtención del etilmetiléter a partir de la deshidratación de dos alcoholes en presencia de ácido sulfúrico en caliente. Nombre los alcoholes implicados.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

OPCIÓN B

Pregunta B1.- En la tabla adjunta se recogen las dos primeras energías de ionización (E.I., en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y las electronegatividades (EN) de tres elementos pertenecientes al tercer periodo: cloro, magnesio y sodio.

- Defina los conceptos de energía de ionización y de electronegatividad.
- Escriba las configuraciones electrónicas de los tres elementos mencionados en el enunciado.
- Utilizando las energías de ionización, justifique cuáles son cada uno de los elementos X, Y y Z.
- Justifique los valores de las electronegatividades de la tabla.

Elemento	1 ^{er} E.I.	2 ^a E.I.	EN
X	495,8	4562	0,93
Y	737,7	1451	1,31
Z	1251	2298	3,16

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta B2.- El amoníaco gas, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, puede oxidarse en presencia de oxígeno molecular, dando NO y agua.

- Escriba y ajuste esta reacción, y calcule su variación de entalpía.
- Calcule ΔG° para la reacción indicada.
- Calcule ΔS° a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y justifique su signo.
- Determine la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.

Datos: ΔH°_f ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{NH}_3(\text{g}) = -46$; $\text{NO}(\text{g}) = 90$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -286$. ΔG°_f ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{NH}_3(\text{g}) = -17$; $\text{NO}(\text{g}) = 86$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237$. $R = 0,082\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta B3.- En un recipiente A se introduce 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido y en otro recipiente B 1 mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sólido, y se añade la misma cantidad de agua a cada uno de los recipientes.

- Formule los equilibrios heterogéneos de disociación de estas sales y escriba las expresiones para sus constantes del producto de solubilidad en función de las solubilidades correspondientes.
- Justifique, sin hacer cálculos, en qué disolución la concentración molar del catión es mayor.
- Justifique cómo se modifica la concentración de Ca^{2+} en disolución si al recipiente A se le añade hidróxido de sodio sólido.
- Justifique si se favorece la solubilidad del $\text{Ba}(\text{OH})_2$ si al recipiente B se le añade ácido clorhídrico.

Datos. Productos de solubilidad: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 10^{-5}$; $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 10^{-2}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta B4.- El color de las flores de la hortensia (*hydrangea*) depende, entre otros factores, del pH del suelo en el que se encuentran, de forma que para valores de pH entre 4,5 y 6,5 las flores son azules o rosas, mientras que a pH superior a 8 las flores son blancas. Dadas las siguientes disoluciones acuosas: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaClO y NH_3 , indique razonadamente:

- ¿Qué disolución/es añadiría al suelo si quisiera obtener hortensias de color blanco?
- ¿De qué color serán las hortensias si se añadiera al suelo una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

Datos. $K_a(\text{HClO}) = 3,1 \times 10^{-8}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Pregunta B5.- En medio ácido clorhídrico, el clorato de potasio reacciona con cloruro de hierro(II) para dar cloruro de hierro(III) y cloruro de potasio, entre otros.

- Escriba y ajuste la reacción molecular global.
- Calcule la masa de agente oxidante sabiendo que para su reducción completa se emplean 40 mL de una disolución de cloruro de hierro(II) 2,5 M.

Datos. Masas atómicas: $\text{O} = 16,0$; $\text{K} = 39,0$; $\text{Cl} = 35,5$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

QUÍMICA

SOLUCIONES (Orientaciones para el corrector)

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) A: grupo 2; B: grupo 17; C (Z = 33): $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$, grupo 15; D: grupo 18; E: grupo 1.
b) E: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^1$. En esta configuración, $m = -1$ cuando $l = 1$ o $l = 2$. Esto lo cumplen electrones situados en orbitales p y d. Por lo tanto, habrá 8 electrones con $m = -1$: 2 en el orbital 2p, 2 en el 3p, 2 en el 3d y 2 en el 4p.
c) B: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^5$. Formará el ion estable Br^- , con 8 electrones en su capa de valencia. E: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^1$. Formará el ion estable Rb^+ , con 8 electrones en su capa de valencia.
d) El ion A^{2+} y el B^- son isoelectrónicos. El radio del ion A^{2+} es menor que el del ion B^- porque en este último, con menor número atómico, las fuerzas nucleares atractivas son menores que en el A^{2+} , con mayor carga nuclear.

Pregunta A2.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto apartado a); 0,5 puntos apartados b) y c).

- a) $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$
 $1 - y \quad 3 - y \quad y \quad y$; $y = 0,4$ mol; $[\text{NO}_2] = 0,6$ M; $[\text{SO}_2] = 2,6$ M; $[\text{NO}] = [\text{SO}_3] = 0,4$ M. $n_t = 4$ mol.
 $p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$; $p(\text{NO}_2) = 0,6 \times 10 / 4 = 1,5$ atm, $p(\text{SO}_2) = 2,6 \times 10 / 4 = 6,5$ atm; $p(\text{NO}) = p(\text{SO}_3) = 0,4 \times 10 / 4 = 1,0$ atm.
b) $K_p = p(\text{NO}) \cdot p(\text{SO}_3) / \{p(\text{NO}_2) \cdot p(\text{SO}_2)\} = 1 \times 1 / (1,5 \times 6,5) = 0,102$; $K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n}$; como en esta reacción $\Delta n = 0$, $K_c = K_p = 0,102$.
c) K_p no se modifica con la presión. Es una constante de equilibrio que únicamente depende de la temperatura. En esta reacción, al ser igual el número de moles gaseosos en reactivos y productos, un aumento de presión (si se hace a temperatura constante) tampoco modifica la posición del equilibrio.

Pregunta A3.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$
 $c_{\text{eq}} \quad c_0 - x \quad x \quad x$ $x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,4} = 4,0 \times 10^{-3}$ M.
 $K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]) / [\text{CH}_3\text{COOH}]$; $1,8 \times 10^{-5} = (4,0 \times 10^{-3})^2 / (c_0 - 4,0 \times 10^{-3})$; $c_0 = 0,89$ M.
b) Para $V = 1$ L, moles HAc = 0,89 mol. Masa HAc = $0,89 \times (15 + 12 + 32 + 1) = 53,4$ g; masa vinagre = $53,4 \times 100 / 5 = 1070$ g; densidad = $1,07$ g·mL⁻¹.

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

- a) En la disolución hay H^+ y OH^- de la disociación del agua, además de Na^+ y Br^- de la disociación de la sal. Posibles oxidaciones (ánodo): $\text{OH}^-/\text{O}_2 = -0,40$ V; $\text{Br}^-/\text{Br}_2 = -1,07$ V; el proceso menos costoso es $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$
Posibles reducciones (cátodo): $\text{H}^+/\text{H}_2 = 0,0$ V; $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71$ V; el proceso menos costoso es $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
b) La reacción global es $4 \text{OH}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2$, que se puede simplificar a $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$. Por lo tanto, en iguales condiciones de p y T, el volumen de H_2 desprendido es el doble del volumen de O_2 desprendido, dado que esta es la relación entre los moles de ambos.
c) En el cátodo se desprende H_2 . Moles $\text{H}_2 = \text{moles e}^- / 2 = I \cdot t / (2 \cdot F) = 1,5 \times 90 \times 60 / (2 \times 96485) = 0,042$ mol; $V = nRT / p = 0,042 \times 0,082 \times (273 + 30) / (700 / 760) = 1,13$ L.

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

- a) 2-propanol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$; etilmetiléter: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
b) El grupo OH del 2-propanol puede formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas vecinas, mientras que el éter no. Fuerzas intermoleculares más intensas dan lugar a mayores temperaturas de ebullición.
c) 2-propanol: $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (en presencia de H_2SO_4 , en caliente) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Reacción de eliminación.
d) CH_3OH (metanol) + $\text{HOCH}_2\text{-CH}_3$ (etanol) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

OPCIÓN B

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

- a) La energía de ionización es la energía necesaria para extraer el electrón más externo de un átomo en estado gaseoso. La electronegatividad es la tendencia de los átomos de un elemento a atraer los electrones que comparte con otro elemento en un enlace.
- b) Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.
- c) Por su configuración electrónica, el Na tiene una 1ª E.I. baja, pero su 2ª E.I. debe ser muy elevada, porque el Na^+ tiene configuración electrónica de gas noble. Por lo tanto debe ser el elemento X. El Mg puede tener las dos primeras energías de ionización bajas, y entonces debe ser el elemento Y. El Cl está también en el tercer periodo, pero al tener más electrones en la capa con $n = 3$ están más fuertemente atraídos por el núcleo, y sus dos primeras energías de ionización serán más elevadas que en el Mg. Debe ser el elemento Z.
- d) Los tres elementos están en el mismo periodo. Por sus configuraciones electrónicas, el cloro (Z) solo necesita un electrón para completar su capa más externa, por lo que es el que presenta mayor electronegatividad, sensiblemente mayor que los otros dos elementos. El sodio (X) es el que menos tendencia tiene a atraer los electrones, y es el que presenta menor EN. El magnesio (Y) tiene un valor intermedio, más cercano al del Na que al del Cl.

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

- a) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H^\circ = 4 \times \Delta H^\circ_f(\text{NO}) + 6 \times \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - 4 \times \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3) = 4 \times 90 + 6 \times (-286) - 4 \times (-46) = -1172 \text{ kJ}.$
- b) $\Delta G^\circ = 4 \times \Delta G^\circ_f(\text{NO}) + 6 \times \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - 4 \times \Delta G^\circ_f(\text{NH}_3) = 4 \times 86 + 6 \times (-237) - 4 \times (-17) = -1010 \text{ kJ}.$
- c) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T = (-1172 + 1010) / 298 = -0,54 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} = -540 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} < 0$, como corresponde a una reacción en la que disminuye el número de moles gaseosos.
- d) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$; $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -1172 / (-0,54) = 2170 \text{ K}.$ Será espontánea si $T < 2170 \text{ K}.$
Es válido si dividen todos los coeficientes estequiométricos entre 2, con lo cual ΔH° , ΔS° y ΔG° son la mitad.

Pregunta B3.- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ca}^{2+}} + 2 \underset{2s}{\text{OH}^-}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{s'}{\text{Ba}^{2+}} + 2 \underset{2s'}{\text{OH}^-}$
 $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$ $K'_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s' \cdot (2s')^2 = 4(s')^3$
- b) $K'_s > K_s \Rightarrow s' > s$, ya que las expresiones del producto de solubilidad son idénticas, por tener las sales la misma estequiometría. Por lo tanto, $[\text{Ba}^{2+}] > [\text{Ca}^{2+}]$.
- c) $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$; el hidróxido de sodio aumenta la concentración de iones OH^- . Por lo tanto, por efecto ion común, el primer equilibrio indicado en el apartado a) se desplaza hacia la izquierda y $[\text{Ca}^{2+}]$ disminuye.
- d) $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; el ácido clorhídrico aumenta la concentración de iones H^+ , que reaccionan con los iones OH^- . Por lo tanto el segundo equilibrio indicado en el apartado a) se desplaza hacia la derecha y la solubilidad del $\text{Ba}(\text{OH})_2$, s' , aumenta.

Pregunta B4.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) Para que las hortensias sean blancas el pH ha de ser básico, por lo que habrá que añadir una sal cuya hidrólisis dé un pH básico, es decir, una sal de una base fuerte y un ácido débil, como NaClO , o directamente una disolución de NH_3 , que es una base.
- b) En el caso del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, el catión NH_4^+ se hidroliza ya que proviene de una base débil: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, por lo que la disolución tendrá carácter ácido, y se obtendrán hortensias de color azul o rosa.

Pregunta B5.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) $\text{KClO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
Semirreacciones: $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
 $6 \times (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-)$
 $6 \text{H}^+ + \text{ClO}_3^- + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Reacción molecular: $\text{KClO}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 6 \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + 6 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- b) El agente oxidante es el KClO_3 . Moles de $\text{FeCl}_2 = 40 \times 10^{-3} \times 2,5 = 0,10 \text{ mol}$; moles $\text{KClO}_3 = 0,10 / 6 = 0,017 \text{ mol}$. Masa molecular de $\text{KClO}_3 = 122,5$; $0,017 \times 122,5 = 2,08 \text{ g}$ de KClO_3 .