

**UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID**

PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS

OFICIALES DE GRADO

Curso 2011-2012

MATERIA: QUÍMICA

MODELO

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

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.-** Considere los elementos H, O y F.

- Escriba sus configuraciones electrónicas e indique grupo y periodo de cada uno de ellos.
- Explique mediante la teoría de hibridación la geometría de las moléculas H₂O y OF₂.
- Justifique que la molécula de H₂O es más polar que la molécula de OF₂.
- ¿A qué se debe que la temperatura de ebullición del H₂O sea mucho mayor que la del OF₂?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2A.- Dada la reacción elemental $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2 O_2(g)$, conteste a las siguientes preguntas:

- ¿Cuáles son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos y el orden total de la reacción?
- ¿Cuál es la expresión de la ecuación de velocidad?
- Si las unidades de la concentración se expresan en mol·L⁻¹ y las del tiempo en segundos, ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
- ¿Qué relación existe entre la velocidad de formación de O₂ y la de desaparición de O₃?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3A.- A partir de los potenciales que se dan en los datos, justifique:

- La pareja de electrodos con la que se construirá la pila galvánica con mayor potencial. Calcule su valor.
- Las semirreacciones del ánodo y el cátodo de la pila del apartado anterior.
- La pareja de electrodos con la que se construirá la pila galvánica con menor potencial. Calcule su valor.
- Las semirreacciones del ánodo y el cátodo de la pila del apartado anterior.

Datos. $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^0(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,20 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,79 \text{ V}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 4A.- Se tiene una disolución de ácido etanoico $5,5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- Calcule el grado de disociación del ácido en esta disolución.
- Calcule el pH de la disolución.
- Calcule el volumen de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución de ácido etanoico.
- Justifique si el pH resultante tras la neutralización del apartado anterior será ácido, básico o neutro.

Dato. $K_a(\text{ácido etanoico}) = 1,86 \times 10^{-5}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5A.- Se quema 1 tonelada de carbón, que contiene un 8% (en peso) de azufre, liberando como gases de combustión CO₂ y SO₂. Calcule:

- El calor total obtenido en dicha combustión.
- El volumen de CO₂ desprendido, medido a 1 atm y 300 K.
- La masa de SO₂ desprendida.
- Si todo el SO₂ se convirtiese en ácido sulfúrico, generando lluvia ácida, ¿qué masa de ácido sulfúrico se puede producir? Suponga que un mol de SO₂ produce un mol de H₂SO₄.

Datos. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16; S = 32. $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: CO₂ = -393; SO₂ = -297.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando la respuesta.

- Un fotón con frecuencia 2000 s^{-1} tiene mayor longitud de onda que otro con frecuencia 1000 s^{-1} .
- De acuerdo al modelo de Bohr, la energía de un electrón de un átomo de hidrógeno en el nivel $n = 1$ es cuatro veces la energía del nivel $n = 2$.
- Cuando un átomo emite radiación, sus electrones pasan a un nivel de energía inferior.
- Los números cuánticos (3, 1, 1, $+1/2$) corresponden a un electrón de la configuración electrónica fundamental del átomo de carbono.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 2B.- Para la reacción en fase gaseosa $A + B \rightleftharpoons C$ los valores de entalpía de reacción y energía de activación de la reacción directa son: $\Delta H = -150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $E_a = 85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Justifique el efecto de un aumento de temperatura en la constante de equilibrio y en la composición en equilibrio.
- Justifique el efecto de un aumento de temperatura en la constante de velocidad y en la velocidad de la reacción directa.
- Justifique el efecto de un aumento de volumen en la constante de equilibrio y en la composición en equilibrio.
- Determine, para la reacción inversa $C \rightleftharpoons A + B$, los valores de ΔH y E_a y justifique si la constante de velocidad de la reacción inversa será mayor o menor que la directa.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 3B.- Indique razonadamente, escribiendo de forma esquemática las reacciones correspondientes, a qué tipo de reacciones orgánicas corresponden los siguientes procesos:

- La síntesis del nailon a partir del ácido 6-aminohexanoico.
- La síntesis del teflón a partir del tetrafluoroetileno.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Pregunta 4B.- Se quema benceno en exceso de oxígeno, liberando energía.

- Formule la reacción de combustión del benceno.
- Calcule la entalpía de combustión estándar de un mol de benceno líquido.
- Calcule el volumen de oxígeno, medido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 5 atm, necesario para quemar 1 L de benceno líquido.
- Calcule el calor necesario para evaporar 10 L de benceno líquido.

Datos. ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): benceno (l) = 49; benceno (v) = 83; agua (l) = -286; CO_2 (g) = -393.

Densidad benceno (l) = $0,879 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Masas atómicas: C = 12; H = 1; R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Pregunta 5B.- Se requieren 2 g de una disolución acuosa comercial de peróxido de hidrógeno para reaccionar totalmente con 15 mL de una disolución de permanganato de potasio (KMnO_4) 0,2 M, en presencia de cantidad suficiente de ácido sulfúrico, observándose el desprendimiento de oxígeno molecular, a la vez que se forma sulfato de manganeso (II).

- Escriba las semireacciones de oxidación y reducción y la reacción molecular global del proceso.
- Calcule la riqueza en peso de la disolución comercial de peróxido de hidrógeno, y el volumen de oxígeno desprendido, medido a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 700 mm Hg.

Datos. R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; O = 16.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

QUÍMICA

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

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.- 1 punto cada uno de los apartados
- Pregunta 4B.- 0,5 puntos cada uno de los apartados
- Pregunta 5B.- 1 punto cada uno de los apartados

SOLUCIONES (ORIENTACIONES PARA EL CORRECTOR)
OPCIÓN A

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

- a) H: $1s^1$ (grupo IA, período 1); O: $1s^2 2s^2 2p^4$ (grupo VIA, período 2);
F: $1s^2 2s^2 2p^5$ (grupo VIIA, período 2).
- b) En ambos casos hibridación sp^3 en el átomo central (O), formación de 2 enlaces simples por solapamiento entre los híbridos sp^3 del O y los orbitales semioocupados 1s (del H) o 2p (del F), y dos pares de electrones no compartidos en híbridos sp^3 . Por tanto, geometría angular.
- c) Por la diferencia de electronegatividad, los enlaces H-O son más polares que los O-F. Como los momentos dipolares no se compensan por geometría, la molécula H_2O será más polar que la OF_2 .
- d) Se suman dos razones: mayor polaridad de la molécula de H_2O y su posibilidad de formar enlaces de H.

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

- a) Por tratarse de una reacción elemental, el orden coincide con la molecularidad, por lo que el orden respecto a cada uno de los reactivos es 1 y el orden total es 2.
- b) Ecuación de velocidad: $v = k[O_3][O]$.
- c) Como las unidades de la velocidad son $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Se puede deducir de la ecuación de velocidad que las unidades de k son $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- d) Como se forman 2 moles de O_2 por cada uno que se consume de O_3 , la velocidad de formación de O_2 es 2 veces la de desaparición de O_3 .

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

- a) Calculando el potencial de las diferentes parejas de electrodos el resultado es:
 Pt^{2+}/Pt y Al^{3+}/Al ; $E^0 = 1,20 - (-1,79) = 2,99 \text{ V}$
- b) Ánodo: $Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$; cátodo: $Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt(s)$
- c) Calculando el potencial de las diferentes parejas de electrodos el resultado es:
 Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu ; $E^0 = 0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ V}$
- d) Ánodo: $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$; cátodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

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

- a) $CH_3-COOH \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H^+$
 $c_0(1-\alpha) \quad c_0 \alpha \quad c_0 \alpha$
 $1,86 \times 10^{-5} = (c_0^2 \alpha^2) / c_0(1-\alpha) = c_0 \alpha^2 / (1-\alpha) = 5,5 \times 10^{-2} \alpha^2 / (1-\alpha)$; $\alpha = 0,0182$
- b) $[H^+] = c_0 \cdot \alpha = 5,5 \times 10^{-2} \times 0,0182 = 10^{-3}$; $pH = -\log 10^{-3} = 3$
- c) $V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = V(\text{CH}_3-\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3-\text{COOH})$
 $V \times 0,1 = 20 \times 5,5 \cdot 10^{-2}$; $V = 11 \text{ mL}$
- d) $CH_3-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow CH_3-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$; El pH será básico pues se produce hidrólisis
 $CH_3-\text{COONa} \rightarrow CH_3-\text{COO}^- + \text{Na}^+$; $CH_3-\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons CH_3-\text{COOH} + \text{OH}^-$
Nota: El alumno también puede justificar que se trata de una neutralización entre ácido débil y base fuerte y, por tanto, tendrá un pH básico.

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

- a) $n(C) = 10^6 \times 0,92 / 12 = 76667 \text{ mol C}$
 $n(S) = 10^6 \times 0,08 / 32 = 2500 \text{ mol S}$
 $C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H_r^0(C) = -393 \text{ kJ}$
 $S + O_2 \rightarrow SO_2 \quad \Delta H_r^0(S) = -297 \text{ kJ}$
 $Q = n(C) \cdot \Delta H_r^0(C) + n(S) \cdot \Delta H_r^0(S) = 76667 \times (-393) + 2500 \times (-297) = -30,87 \times 10^6 \text{ kJ}$
- b) $n(CO_2) = n(C) = 76667 \text{ mol} \Rightarrow V = n \cdot R \cdot T / p = 76667 \times 0,082 \times 300 / 1 = 1,89 \times 10^6 \text{ L}$
- c) $n(SO_2) = n(S) = 2500 \text{ mol} \Rightarrow m(SO_2) = 2500 \times (32 + 16 \times 2) = 160000 \text{ g} = 160 \text{ kg}$
- d) $n(H_2SO_4) = n(SO_2) = 2500 \text{ mol} \Rightarrow m(H_2SO_4) = 2500 \times (32 + 16 \times 4 + 2) = 245000 \text{ g} = 245 \text{ kg}$

OPCIÓN B

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

- Falso. La relación entre longitud de onda y frecuencia es $\lambda = c/v$, por lo que a mayor v corresponde menor λ .
- Verdadero. De acuerdo al modelo de Bohr, $E = -R_H/n^2$; si n pasa de 1 a 2, la energía se reduce en un factor de 4.
- Verdadero. La emisión solo se produce desde un estado a mayor energía a otro de menor energía.
- Falso. En la configuración electrónica fundamental del átomo de carbono no existe ningún electrón con $n=3$.

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

- Reacción exotérmica \Rightarrow un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos \Rightarrow la constante de equilibrio disminuye, las concentraciones de A y B aumentan y la de C disminuye.
- Ecuación de Arrhenius \Rightarrow un aumento de temperatura aumenta la constante de velocidad \Rightarrow la velocidad de la reacción directa aumenta.
- La constante de equilibrio depende solo de la temperatura \Rightarrow un aumento de volumen no cambia el valor de la constante de equilibrio. El sistema evoluciona hacia donde hay mayor número de moles gaseosos (Le Chatelier), en este caso hacia los reactivos \Rightarrow El número de moles de A y B aumenta y el número de moles de C disminuye.
- $\Delta H_{r,i} = -\Delta H_{r,d} = 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{a,i} = E_{a,d} + \Delta H_{r,i} = 85 + 150 = 235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La energía de activación para la reacción inversa es mucho mayor que para la directa \Rightarrow la constante de velocidad inversa será menor.

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

- El nailon es una poliamida, que se forma en una reacción de condensación entre el grupo carboxilo y el grupo amina: $n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH} \rightarrow \dots[-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n \dots$
- Se trata de una reacción de adición al doble enlace: $n \text{ CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$

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

- $\text{C}_6\text{H}_6 + 15/2 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- $\Delta H_c = 6 \times \Delta H_f(\text{CO}_2) + 3 \times \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6, l) = 6 \times (-393) + 3 \times (-286) - 49 = -3265 \text{ kJ}$
- 1 L benceno = $1000 \times 0,879 / (6 \times 12 + 6 \times 1) = 11,27 \text{ mol}$;
moles $\text{O}_2 = 15/2$ moles $\text{C}_6\text{H}_6 = 15/2 \times 11,27 = 84,5 \text{ mol}$;
 $V = n \cdot R \cdot T/p = 84,5 \times 0,082 \times 298 / 5 = 413 \text{ L}$
- $\text{C}_6\text{H}_6(l) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(v)$; $\Delta H_v = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6, v) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6, l) = 83 - 49 = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $10 \times 11,27 = 112,7 \text{ mol}$; $Q = 112,7 \times 34 = 3832 \text{ kJ}$

Pregunta 5B.- Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- Reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
Oxidación: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$
Iónica global: $2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$
Molecular global: $2 \text{ KMnO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4 + 5 \text{ O}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
- moles $\text{KMnO}_4 = 0,015 \times 0,2 = 0,003 \text{ mol}$; moles $\text{H}_2\text{O}_2 = 5/2 \times 0,003 = 0,0075 \text{ mol}$
masa H_2O_2 puro = $0,0075 \times (2 + 32) = 0,255 \text{ g}$;
riqueza (H_2O_2 comercial) = $(0,255 / 2) \times 100 = 12,75 \%$ en masa.
moles $\text{O}_2 = \text{moles H}_2\text{O}_2$; $V = n \cdot R \cdot T/p = 0,0075 \times 0,082 \times 300 / (700 / 760) = 0,2 \text{ L}$