

CENTRO:	Examen adaptado a la PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOE)	Clave 7.2S.AN
	Curso	
	MATERIA: QUÍMICA	

OPCIÓN A

Cuestión 1.-

Justificar **razonadamente** si en los siguientes procesos y en el sentido indicado:



- Se produce un aumento o una disminución en la entropía del sistema.
- La reacción será endotérmica o exotérmica
- La reacción será exergónica o endergónica, según condiciones (T^a)
- ¿Cree que alguna de las reacciones se producirá en sentido contrario y alcanzará el equilibrio?

SOLUCIÓN

La primera es una combustión, y por lo tanto exotérmica, sin embargo la entropía disminuye al producirse un sólido con mayor orden, a partir de sólido y gas (mayor desorden).

La segunda es una descomposición y por lo tanto endotérmica, sin embargo la entropía aumenta, por la razón anterior.

Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. En la primera si $\Delta S < 0$, y $\Delta H < 0$, sólo $\Delta G < 0$ si T es pequeña.

En la segunda como $\Delta S > 0$, y $\Delta H > 0$, sólo $\Delta G < 0$ si T es elevada.

Cuestión 2.-

Se dispone de tres ácidos monopróticos AH, BH y CH, en igual concentración, cuyas constantes ácidas respectivas son: 10^{-2} , 10^{-1} y 10^{-3} . Responda justificadamente

- ¿Cuál es el que produciría un pH más alto?
- ¿Cuál es el pK de la base conjugada más débil?
- Formule y discuta la reacción entre el ácido más fuerte y la base conjugada más fuerte.

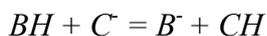
DATO: $K_w = 10^{-14}$

SOLUCIÓN

a) Al aplicar la L.A.M al equilibrio $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$, y despejar se tendrá que $\text{H}^+ = K_a [\text{AH}]$, como $[\text{AH}]$ es igual para todos, sólo depende de la K_a . Si $K_a <$ (ácido más débil), $\text{pH} >$, por lo que será el CH.

b) La base conjugada más débil será la de $K_a >$, que corresponderá a la del ácido con $K_a = 10^{-1}$, ($\text{pK} = 1$) o sea BH. La base conjugada será B. Como $\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$; $\text{pK}_b = 13$.

c) El ácido más fuerte, el de mayor pK, o sea BH, y la base conjugada más fuerte, corresponde a la del ácido más débil (CH), o sea C por lo que la reacción del sistema conjugado de Brønsted-Lowry será:



Cuestión 3.-

En qué casos :

- $K_p < K_c$,
- $K_p = K_c$
- ¿Puede depender K_c de una sola sustancia? ¿Y K_p ?

SOLUCIÓN:

a) Como $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$; $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, será menor si $(RT)^{\Delta n} < 1$, para eso hace falta que: $RT > 1$ y $\Delta n < 0$, o que $RT < 1$ y $\Delta n > 0$

b) Será igual sólo cuando el exponente es 0, (R y T nunca son 0) sólo así $K_c = K_p$.

c) K_c , No puede depender de una sustancia ya que tiene que haber reaccionantes y producto, sin embargo K_p puede serlo porque sólo interviene los productos en estado de gas, por ejemplo $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, $K_p = p_{\text{CO}_2}$

Problema 1.-

En una batería de coche existe 750ml de ácido sulfúrico 3M. Arranca el vehículo, produciendo una corriente de 180 A durante 1s.

- Indique las reacciones de descarga que se producen.
- Determine la concentración final del sulfúrico, así como la cantidad de sulfato de plomo que se habrá formado.

DATOS: Pb=207, S=32, O=16.

SOLUCIÓN

Proceso redox: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

$nF = 180 \cdot 1 / 96500 = 0,00187$. $nH_2SO_4 \text{ gastado} = 0,00187$

$nH_2SO_4 \text{ finales} = 2,25 - 0,00187 = 2,24813$. $Nf = 5,99$

Problema 2.-

Dispone de carburo cálcico, y se pretende obtener polivinilo (PVC), a partir del monómero cloroeteno.

- ¿De qué tipo de polímero se trata? Formule las reacciones necesarias.
- En el caso de que se considere el número de unidades de monómero, 100, y el rendimiento de la operación del 70% en cada paso ¿Cuánto carburo cálcico se necesitaría para producir un mol de PVC?

DATOS: Ca=40, C=12, H

SOLUCIÓN:

Procesos : $C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$;

$C_2H_2 + HCl = CH_2=CHCl$

Pasos: A_E , Como la reacción es de adición electrófila al triple enlace, el polímero es de adición. Lo cual requiere la apertura del doble enlace, con un catalizador, para la adición de los monómeros.

$n_{C_2Ca \text{ reales}} = 100 / 0,7 * 0,7 * 0,7 = 291,54 \text{ moles}$

Hay 3 pasos, con rendimiento global $0,7 * 0,7 * 0,7 =$

$g = 291,54 \text{ moles} * 64 \text{ g/mol} = 18658,89 \text{ g} = 18,66 \text{ kg}$

OPCIÓN B

Cuestión 1.-

Considere los siguientes potenciales de electrodo estándar $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,36\text{V}$; $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14\text{V}$

- Qué voltaje en condiciones estándar producirá una celda electroquímica que utilice estas reacciones?
- Dibuje la pila que funciona en estas condiciones e indique qué electrodo actúa como ánodo y cual actúa como cátodo, los procesos redox correspondientes así como la circulación de los electrones por el circuito.
- Explique la influencia que tendría en el voltaje de la pila una disminución de la concentración de iones en el ánodo

SOLUCIÓN

a) Se adjunta el dibujo de la pila electroquímica

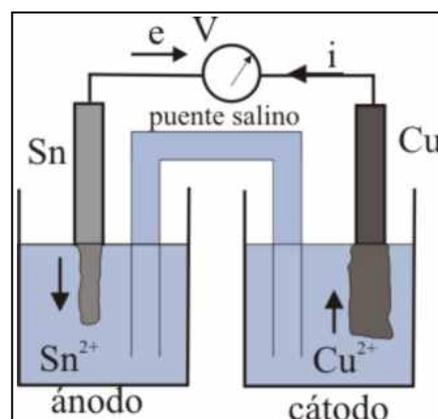
b) La diferencia de potencial (ddp) en condiciones normales $= 0,34 - (-0,28) = 0,62\text{V}$.

Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$

Ánodo: $\text{Sn} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$

Los electrones van del ánodo al cátodo.

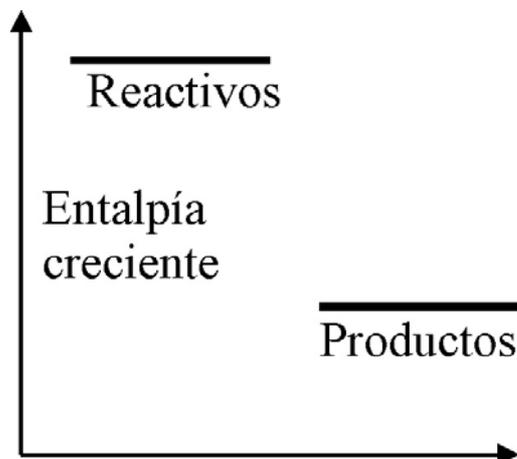
Si disminuye la concentración de Sn^{2+} , la ddp aumenta, puesto que $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) < -0,14\text{V}$



Cuestión 2.-

En una reacción química del tipo $3\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_3(\text{g})$ disminuye el desorden del sistema. El diagrama entálpico del proceso se representa en el siguiente esquema:

- Qué signo tiene la variación de entropía de la reacción?
- Indique razonadamente si el proceso dado puede ser espontáneo a temperaturas altas o bajas
- Que signo debería tener ΔH de la reacción para que ésta no fuera espontánea a ninguna temperatura?



SOLUCIÓN

a) Dado que en el enunciado se indica que el desorden disminuye, la variación de entropía tendrá signo negativo, o sea $\Delta S < 0$

b) Para que un proceso sea espontáneo $\Delta G < 0$, puesto que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, si $\Delta S < 0$, el segundo término se hará positivo y crecerá con la temperatura, por lo tanto si es alta, podrá ocurrir que $|T\Delta S| > \Delta H$, con lo que la reacción no sería espontánea, por lo tanto dado que:

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}} < 0, \text{ sólo sería espontánea a temperaturas bajas.}$$

c) Solo si $\Delta H_{\text{Reacción}} > 0$, pero no se correspondería con el diagrama dado, la reacción nunca podría ser espontánea porque $\Delta G > 0$, en todos los casos.

Cuestión 3

Explique y justifique cuál de los dos efectos: mesómero e inductivo juegan un papel importante :

- En el carácter ácido del fenol
- En la basicidad de la fenilamina.
- En el carácter ácido o básico del ácido 2-cloropropanoico
- En el carácter ácido o básico de la trimetilamina.

SOLUCIÓN:

El comportamiento ácido del fenol: $R-OH \leftrightarrow R-O^- + H^+$, se justifica porque la carga del anión fenolato se deslocaliza por efecto +M en la nube pi del núcleo bencénico, quedando así estabilizada. Ese aumento de estabilidad hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

La fenilamina, es una base de Lewis débil, porque el par electrónico no ligante del nitrógeno, se da difícilmente, al estabilizarlo por deslocalización en la nube pi del benceno; con efecto +M

El ácido 2 cloropropanoico, el efecto -I, aumenta la fuerza ácido al tirar el cloro de los electrones del par compartido O-H, por su electronegatividad.

La trimetilamina, es una base de Lewis mas fuerte que el amoniaco, al rechazar los grupos metilos los electrones, (efecto +I) y dar mejor el par no ligante del nitrógeno

Problema 1.-

En la etiqueta de una botella de litro de ácido nítrico figuran los siguientes datos:

densidad = 1,34g/cm³; Riqueza 45,0 % Calcule:

- La Molaridad de la disolución de ácido.
- El volumen de hidróxido cálcico 2,0M necesario para que neutralice 10cm³ de ácido.
- El pH final si aumentaras dicho volumen en un 10%.

SOLUCIÓN:

*Se toma 1L, $n = 1000\text{cm}^3 * 1,34\text{g/cm}^3 * 0,45 / 63\text{g/mol} = 9,57$*

*$M = 9,57$. $N = 9,57$ $V_A N_A = V_B N_B$; $9,04 * 1 = V_4$; $V = 2,39\text{L}$*

*$V_{adic} = 0,239$. $EquivBase = 4 * 0,239 = 0,957$; $moles = 0,478$*

$VT = 1 + 2,26 + 0,226 = 3,63\text{L}$, $pH = 14 - \log(0,47/3,63) = 13,12$

Problema 2.-

Se pretende obtener hierro con a partir de 1 tonelada de óxido ferroso férrico (Fe₃O₄). Para ello se reduce con monóxido de carbono en un alto horno.

- Ajuste la reacción, explicando quién actúa como oxidante y quién como reductor.
- Si el rendimiento del proceso es de 70%. ¿Cuánto hierro se obtendría?
- ¿Qué volumen de gases se desprendería por la chimenea a 300°C y 700mmHg de presión?

DATOS: R=0,082atm.L/K.mol. Fe=55; O=16,

SOLUCIÓN:

Proceso redox: $Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$, reductor CO

*$n_{Fe_3O_4} = 10^6\text{g} / (229\text{g/mol}) = 4370$, $n_{FeR} = 3 * 4370 * 0,7 = 9170$*

$n_{CO_2} = 12200$; $V = 6,24 \cdot 10^5\text{L}$