

Pruebas de Acceso a Estudios Universitarios (Bachillerato L.O.G.S.E.)**Materia: QUÍMICA**

Esta prueba consta de dos opciones de las que sólo se contestará una. La puntuación de cada problema o cuestión se especifica en el enunciado. Se podrá utilizar cualquier tipo de calculadora

OPCIÓN A:

1.- (3 puntos) En un recipiente de 2 litros se ponen inicialmente 0,7 mol de $N_2O_{4(g)}$. Este gas se calienta hasta 298 K y, transcurrido un cierto tiempo, en el recipiente hay 0,66 moles de $N_2O_{4(g)}$ y 0,08 moles de $NO_{2(g)}$. El valor de la constante K_C para el equilibrio a 298 K: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$ es $4,85 \cdot 10^{-3}$.

- Indica razonadamente si la mezcla anterior se encuentra en equilibrio.
- Calcula el grado de disociación del $N_2O_{4(g)}$ en el equilibrio a 298 K.
- Calcula la presión total en el equilibrio a 298 K. (Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$)

2.- (3 puntos) Las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono y del agua líquida son $-393,5$ y $-285,8$ kJ/mol, respectivamente. El calor de combustión estándar del ácido acético ($C_2H_4O_{2(l)}$) es de $-875,4$ kJ/mol (quedando el agua en estado líquido). Con estos datos, responde a las siguientes cuestiones:

- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a los datos.
- Calcula el calor de formación estándar del ácido acético.
- Indica si la formación de ácido acético es un proceso endo- o exotérmico.

3.- (2 puntos) Dados los elementos cuyas configuraciones electrónicas para la capa de valencia son $2s^2 2p^1$ y $3s^2 3p^5$, indica razonadamente: a) los elementos de que se trata; b) el tipo de enlace del compuesto que pueden formar; c) la fórmula de dicho compuesto; d) la geometría del mismo.

4.- (1 punto) El ácido sulfúrico es capaz de oxidar ciertos metales, desprendiéndose hidrógeno en la reacción. Considerando los valores de los potenciales normales que se acompañan responde razonadamente a la siguiente cuestión: ¿reaccionará el Zn con ácido sulfúrico diluido? (Datos: $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$)

5.- (1 punto) Formula el ácido propanoico, el 2-metilbutanal y un isómero de función para cada uno de ellos.

OPCIÓN B:

1.- (3 puntos) El ácido benzoico (C_6H_5-COOH) tiene una constante de acidez $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

- Calcula la concentración de todas las especies en equilibrio si la disolución tiene un pH de 3,5.
- ¿Qué masa de dicho ácido se debe disolver en 500 ml de agua para obtener una disolución con ese pH?

(Datos: Masas atómicas C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

2.- (3 puntos) Se hace reaccionar arsénico (As) con hipobromito de sodio (monooxobromato (I) de sodio) en presencia de hidróxido de sodio, obteniéndose arseniato de sodio (tetraoxoarsenato (V) de trisodio), bromuro de sodio y agua como productos de reacción.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- Calcula los gramos de arsénico necesarios para obtener 10 gramos de arseniato de sodio, si el rendimiento de la reacción es del 85%.

(Datos: Masas atómicas: Na = 23 ; As = 74,9 ; O = 16)

3.- (2 puntos) Indica razonadamente para la molécula de etino: a) la hibridación que presentan los átomos de carbono; b) el número de orbitales híbridos de cada átomo de carbono; c) la geometría molecular; d) los enlaces σ y π existentes.

4.- (1 punto) Explica la verdad o falsedad de los siguientes enunciados:

- El número de orbitales en un subnivel m puede ser tres.
- En el orbital 3p el número cuántico n vale 1.

5.- (1 punto) Sea la reacción química $A + B \rightarrow C$, cuya ecuación de velocidad es $v = k [A]^m [B]^n$. Si la reacción es de orden 1 respecto de B y su orden total es 3, indica: a) los valores de m y n en la ecuación anterior; b) el orden de reacción respecto del compuesto A.

SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

AUTOR: Julio Egea Egea

Opción A

1 a) Se calculan las concentraciones respectivas:

$$[N_2O_4] = \frac{0,66}{2} = 0,33 \text{ M} \quad [NO_2] = \frac{0,08}{2} = 0,04 \text{ M}$$

Para saber si están en equilibrio, se calcula el cociente de reacción Q y si su valor coincide con el de la constante en este caso $4,85 \cdot 10^{-3}$, están en equilibrio.

$V = 2 \text{ L}$	$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$	
$n_{\text{iniciales}}$	0,7	—
n_{mezcla}	0,66	0,08
$[]_{\text{equilibrio}}$	$\frac{0,66}{2} = 0,33$	$\frac{0,08}{2} = 0,04$

$$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,04^2}{0,33} = 4,85 \cdot 10^{-3}$$

Como $Q = K = 4,85 \cdot 10^{-3}$, la mezcla anterior se encuentra en equilibrio.

b)

$V = 2 \text{ L}$	$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$	
$n_{\text{iniciales}}$	0,7	—
$n_{\text{reaccionan}}$	x	—
n_{formados}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	0,66	0,08

Cálculo de los moles de $N_2O_4 (g)$ disociados:

$$0,7 - x = 0,66 \Rightarrow x = 0,04$$

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,04}{0,7} = 0,05714 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,05714 \cdot 100 = 5,714\%$$

Otra forma de resolverlo es aplicando el concepto de grado de disociación:

$V = 2 \text{ L}$	$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$	
$n_{\text{iniciales}}$	0,7	—
$n_{\text{reaccionan}}$	$0,7 \alpha$	$2 \cdot 0,7 \alpha$
n_{formados}	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,7 - 0,7 \alpha = 0,66$	$2 \cdot 0,7 \alpha = 0,8$

De cualquiera de los componentes de la mezcla en equilibrio se puede deducir el valor de α .

Para N_2O_4 :

$$\alpha = \frac{0,7 - 0,66}{0,7} = 0,0574 \Rightarrow \alpha = 0,05714 \cdot 100 = 5,714\%$$

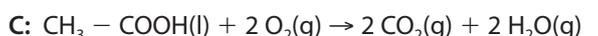
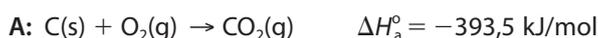
Para NO_2 :

$$\alpha = \frac{0,08}{1,4} = 0,05714 \Rightarrow \alpha = 0,05714 \cdot 100 = 5,714\%$$

c) Moles totales en el equilibrio = $0,66 + 0,08 = 0,74$

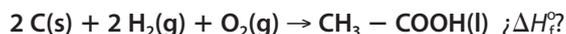
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,74 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 289 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 8,768 \text{ atm}$$

2 a) Se plantean las reacciones dadas con sus entalpías correspondientes:

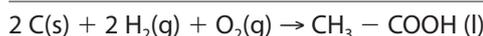
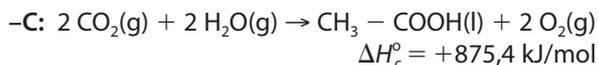
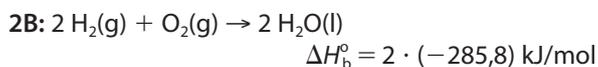
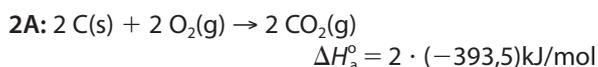


$$\Delta H_c^\circ = -875,4 \text{ kJ/mol}$$

b) Se formula la reacción solicitada:



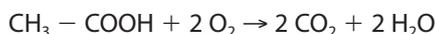
Comentario: se procede a disponerlas de forma que con su suma se obtenga la reacción solicitada, para lo que será necesario multiplicar cada reacción por un número, y a invertir las que correspondan, cambiando el signo de ΔH en ese caso.



$$\Delta H_f^\circ = \Sigma \Delta H_a^\circ + \Sigma \Delta H_b^\circ + \Sigma \Delta H_c^\circ \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ = -787,0 - 571,6 + 875,4 = -483,2 \text{ kJ/mol}$$

Otra manera de resolverlo es planteando la reacción de combustión del ácido acético:

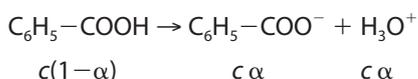


$$\Delta H_c^\circ = -875,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = -393,5 - 285,8$$

Opción B

1 Se plantea el equilibrio de disociación :



- a) A partir de pH se calcula la concentración $[H_3O^+] = c\alpha$
 $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = \text{antilog}(-pH) =$
 $= \text{antilog}(-3,5) = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Con la relación $[H_3O^+] = c\alpha$ y el valor de K_a , se calcula el grado de disociación:

$$K_a = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha \cdot \alpha}{(1-\alpha)}$$

Por ser K_a del orden de 10^{-5} , se puede despreciar la α del denominador frente a 1.

$$K_a = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha \cdot \alpha}{(1-\alpha)} = c\alpha \cdot \alpha \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{K_a}{c\alpha} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-4}} = 0,1993 \Rightarrow \alpha = 19,93 \%$$

Cálculo de las concentraciones en el equilibrio:

A partir del valor de α se calcula la concentración:

$$K_a = c\alpha^2 \Rightarrow c = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{(0,1993)^2} = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[C_6H_5-COOH] = c(1-\alpha) = 1,59 \cdot 10^{-3} \cdot (1-0,1993) =$$

$$= 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = [C_6H_5-COO^-] = c\alpha = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- b) $M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \cdot V = 1,59 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} =$
 $= 7,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

A partir de la masa molar del ácido se calculan los gramos de ácido benzoico que hay que disolver.

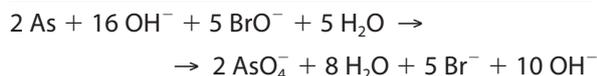
$$M_m C_6H_5-COOH = 122 \text{ g/mol}$$

$$m = n M_m = 7,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 122 \text{ g/mol} = 0,097 \text{ g}$$

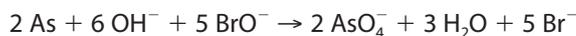
Hay que disolver **0,097 g de ácido benzoico** para obtener 500 mL de disolución con pH = 3,5.

2 $As + NaBrO + NaOH \rightarrow Na_3AsO_4 + NaBr + H_2O$

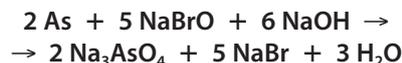
- a) $2 \cdot \left(\overset{8-}{As} + 8 OH^- - 5 e^- \rightarrow \overset{3-}{AsO_4^{3-}} + 4 H_2O \right)$
 reductor Semirreacción de Oxidación
(Pérdida de electrones)
- $5 \cdot \left(\overset{1-}{BrO^-} + H_2O + 2 e^- \rightarrow \overset{3-}{Br^-} + 2 OH^- \right)$
 oxidante Semirreacción de Reducción
(Ganancia de electrones)



Simplificando especies iguales en ambos términos, queda:



Pasando a especies moleculares, y adjudicando los 6 OH⁻ al NaOH, el ajuste definitivo queda como:



- b) $2 As + 5 NaBrO + 6 NaOH \rightarrow$
 $\rightarrow 2 Na_3AsO_4 + 5 NaBr + 3 H_2O$

74,9 g/mol	207,9 g/mol
149,8 g	415,8 g
	10 g

Se resuelve aplicando la estequiometría de las masas:

$$10 \text{ g de } Na_3AsO_4 \cdot \frac{149,8 \text{ g de As}}{415 \text{ g de } Na_3AsO_4} \cdot \frac{100}{85} =$$

$$= 4,23 \text{ g de As}$$

Otra forma de resolverlo es aplicando la estequiometría de los moles:

- Cálculo de la masa que se debe producir teniendo en cuenta el rendimiento del 85 %:

$$10 \text{ g de } Na_3AsO_4 \cdot \frac{100}{85} = 11,764 \text{ g } Na_3AsO_4$$

- Cálculo de los moles de que hay en los 11,764 g de Na_3AsO_4 :

$$n = \frac{11,764 \text{ g } Na_3AsO_4}{207,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0566 \text{ mol de } Na_3AsO_4$$

- Aplicación de la estequiometría de los moles:

$$0,0566 \text{ mol de } Na_3AsO_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de As}}{2 \text{ mol de } Na_3AsO_4} =$$

$$= 0,0566 \text{ mol de As}$$

- Cálculo de los gramos de que hay en los 0,0566 moles de As:

$$m = 0,0566 \text{ mol de As} \cdot 74,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,23 \text{ g de As}$$

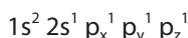
Por factores de conversión:

$$10 \text{ g de } Na_3AsO_4 \cdot \frac{100}{85} \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_3AsO_4}{207,9 \text{ g } Na_3AsO_4} \cdot$$

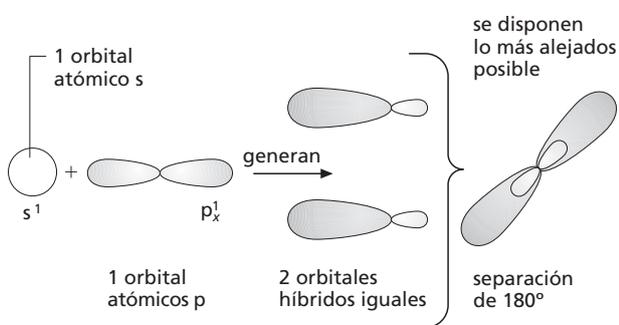
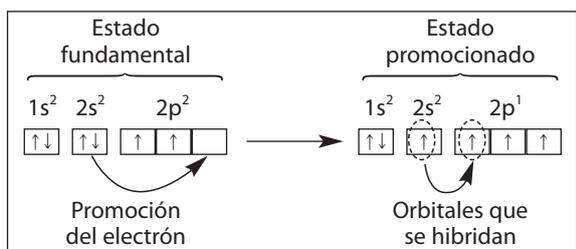
$$\cdot \frac{2 \text{ mol de As}}{2 \text{ mol de } Na_3AsO_4} \cdot \frac{74,9 \text{ g de As}}{1 \text{ mol de As}} = 4,23 \text{ g de As}$$

3 a) Hibridación sp en el C:

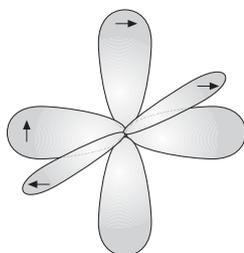
C: $1s^2 2s^2 p^2$ al promocionar un electrón del subnivel 2s al subnivel 2p queda la configuración como:



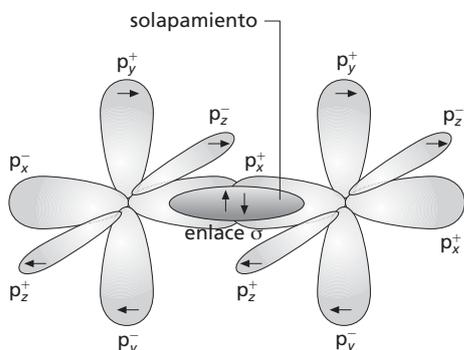
Los átomos del C forman un triple enlace. Deben adoptar hibridación sp lineal para que a cada átomo le queden dos orbitales p que permitan la formación de dos enlaces π por superposición lateral.



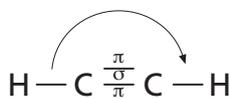
b) Átomo de C en hibridación sp:



Aproximación de dos átomos de C en hibridación sp:



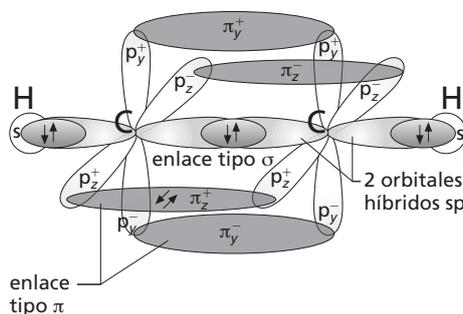
c) El ángulo H-C-C es de 180°.



Geometría lineal.

d) La molécula C_2H_2 corresponde al etino o acetileno y se puede explicar mediante el modelo de hibridación sp para ambos átomos de C. Al aproximarse los dos átomos de C, un orbital híbrido de un C se solapa frontalmente con otro igual del otro átomo para formar un enlace covalente tipo σ los demás electrones quedan en los orbitales atómicos p de los respectivos átomos de C solapándose lateralmente entre ellos para formar dos enlaces de tipo π los otros dos orbitales híbridos se solapan con los orbitales s^1 de los átomos de H formando los respectivos enlaces de tipo σ .

Un triple enlace esta formado por un enlace σ y dos enlaces π .



4 a) Verdadero. El número cuántico m toma valores desde $-l$ hasta $+l$, por lo tanto sólo si $l = 0$ posee m un solo valor $m = 0$, pues si $l = 1$ puede tomar los valores $-1, 0$ o $+1$; y si $l > 1$ puede tomar más de tres valores.

b) Falso. En el orbital 3p el número cuántico $n = 3$, que corresponde al nivel energético.

5 Para una reacción cualquiera:



Su ecuación de velocidad viene dada por la expresión $v = k[A]^a[B]^b$ siendo los exponentes los respectivos órdenes de reacción que en general no tienen nada que ver con los coeficientes estequiométricos y se determinan de forma experimental. Sin embargo para reacciones elementales se puede decir que $v = k[A]^a[B]^b$ siempre y cuando los coeficientes estequiométricos a y b se hayan reducido a los números enteros menores posible.

En el caso de este ejercicio $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$

a) El orden total de la reacción = el orden respecto de A + el orden respecto de B

El orden de la reacción respecto de B será su exponente, es decir, $n = 1$.

El orden total de la reacción es 3.

$$m + n = 3 \Rightarrow m + 1 = 3 \Rightarrow m = 2$$

b) El orden de la reacción respecto de A será su exponente es decir $m = 2$.

La ecuación de la velocidad para la reacción del enunciado es:

$$v = k[A]^2[B]^1$$