

OPCIÓN A:

1.- (3 puntos) En un recipiente de 2 litros se ponen inicialmente 0,7 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$. Este gas se calienta hasta 298 K y, transcurrido un cierto tiempo, en el recipiente hay 0,66 moles de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y 0,08 moles de $\text{NO}_{2(g)}$. El valor de la constante K_C para el equilibrio a 298 K: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ es $4,85 \cdot 10^{-3}$.

- Indica razonadamente si la mezcla anterior se encuentra en equilibrio.
- Calcula el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ en el equilibrio a 298 K.
- Calcula la presión total en el equilibrio a 298 K. (Datos: $R = 0,082 \text{ atm.l/K.mol}$)

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 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{2(l)}$) 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: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$)

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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) 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 (tetraoxoarseniato (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:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,66}{2} = 0,33 \text{ M} \quad [\text{NO}_2] = \frac{0,08}{2} = 0,04 \text{ M}$$

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.

$V = 2 \text{ L}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	
$n_{\text{iniciales}}$	0,7	—
n_{mezcla}	0,66	0,08
$[\]_{\text{equilibrio}}$	$\frac{0,66}{2} = 0,33$	$\frac{0,08}{2} = 0,04$

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,04^2}{0,33} = 4,85 \cdot 10^{-3}$$

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

b)

$V = 2 \text{ L}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	
$n_{\text{iniciales}}$	0,7	—
$n_{\text{reaccionan}}$	x	—
n_{formados}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	0,66	0,08

Cálculo de los moles de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 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:

$V = 2 \text{ L}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	
$n_{\text{iniciales}}$	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 :

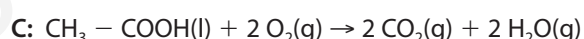
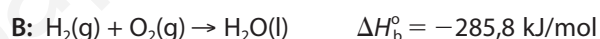
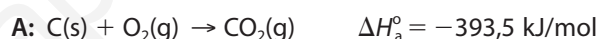
$$\alpha = \frac{0,7 - 0,66}{0,7} = 0,05714 \Rightarrow \alpha = 0,05714 \cdot 100 = 5,714\%$$

Para NO_2 :

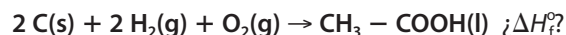
$$\alpha = \frac{0,08}{1,4} = 0,05714 \Rightarrow \alpha = 0,05714 \cdot 100 = 5,714\%$$

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

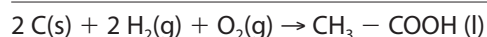
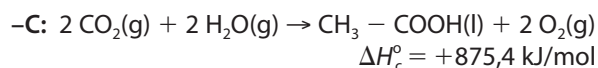
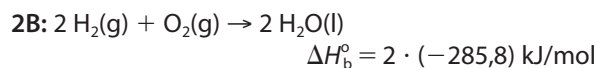
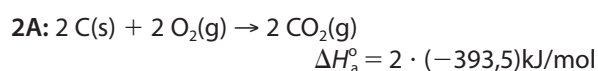
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,74 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 289 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 8,768 \text{ atm}$$

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:

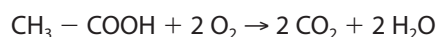
Comentario: se procede a disponerlas de forma que con su suma se obtenga la reacción solicitada, para lo que será necesario multiplicar cada reacción por un número, y a invertir las que correspondan, cambiando el signo de ΔH en ese caso.



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

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

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



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

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

$$\Delta H_c^\circ = \sum n \Delta H_{\text{productos}}^\circ - \sum n \Delta H_{\text{reactivos}}^\circ =$$

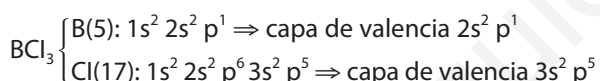
$$= [2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8)] - [\Delta H_f^\circ] = -875,4$$

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

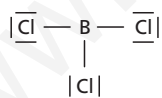
- c) Por tener ΔH_f° valor negativo, la formación del ácido acético es exotérmica.
- 3 a) $2s^2 2p^1$: Por ser el número cuántico principal n de la capa de valencia 2, se encuentra en el 2º periodo.
- Por terminar en p^1 le faltan 5 electrones para p^6 es decir pertenece al grupo $18 - 5 = 13$ (Boroideos).
- Se trata del Boro. B ($Z = 5$) $1s^2 2s^2 2p^1$
- $3s^2 3p^5$: Por ser el número cuántico principal n de la capa de valencia 3, se encuentra en el 3º periodo.
- Por terminar en p^5 le falta 1 electrón para p^6 es decir pertenece al grupo $18 - 1 = 17$ (Halógenos).
- Se trata del cloro Cl ($Z = 17$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- b) Pueden formar un enlace covalente polar pues el Cl es más electronegativo que el B y atraerá hacia sí el par del enlace formándose un momento bipolar.
- c) La fórmula del compuesto es BCl_3 .
- d) La geometría y la polaridad de la molécula se estudia a continuación por la teoría de Lewis, y por la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV).

Molécula BCl_3

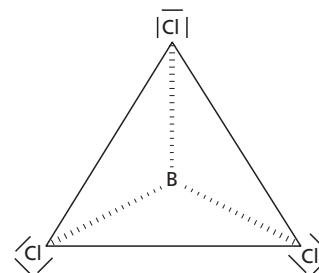
Caso de hipovalencia el B se rodea de 6 electrones.



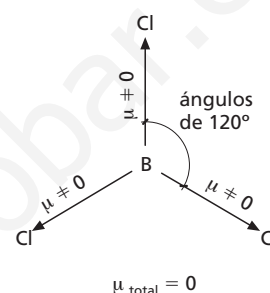
Nota: Según Lewis cada átomo se rodea de un octeto, (salvo las excepciones de hipovalencia e hipervalencia, y el H de un par electrónico), por lo que el B en un caso de hipovalencia se sitúa como átomo central puede escribir como se indica en la figura adjunta:



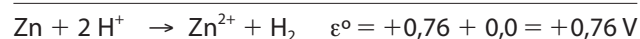
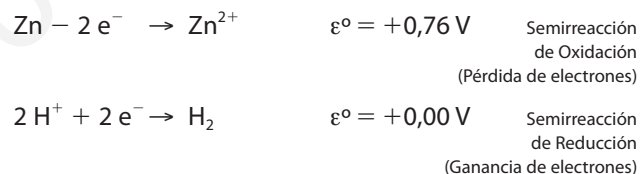
Geometría: Según la teoría RPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posibles unos de otros, lo que corresponde con una geometría triangular plana, el átomo de boro se sitúa en el centro del triángulo equilátero, los tres átomos de cloro en los vértices como consecuencia la molécula es **triangular plana**.



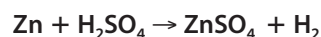
Polaridad: Al ser el átomo de cloro más electronegativo que el de boro atraerá a los electrones de enlace hacia sí con lo que se creará un momento dipolar « μ » distinto de cero y como la molécula es triangular (equilátera) plana el momento dipolar total será igual a cero por ello la molécula será **apolar**.



- 4 Según el enunciado se plantean las semireacciones para calcular el ϵ° de la reacción solicitada:



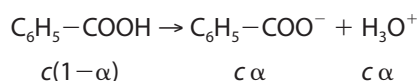
Por ser ϵ° de signo positivo la reacción es espontánea, y por lo tanto se deduce que el Zn sí reaccionará con el ácido sulfúrico.



Fórmula	Isómero
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ ácido propanoico	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ hidroxi-propanona
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$ 2-metilbutanal	$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$ 3-metil-butanona

Opción B

1 Se plantea el equilibrio de disociación :



a) A partir de pH se calcula la concentración $[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = \\ &= \text{antilog}(-3,5) = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Con la relación $[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$ 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.

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha \cdot \alpha}{(1-\alpha)} = c\alpha \cdot \alpha \Rightarrow \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{K_a}{c\alpha} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-4}} = 0,1993 \Rightarrow \alpha = 19,93\% \end{aligned}$$

Cálculo de las concentraciones en el equilibrio:

A partir del valor de α se calcula la concentración:

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

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{--COOH}] = c(1-\alpha) = 1,59 \cdot 10^{-3} \cdot (1-0,1993) = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{--COO}^-] = c\alpha = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

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

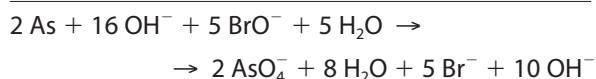
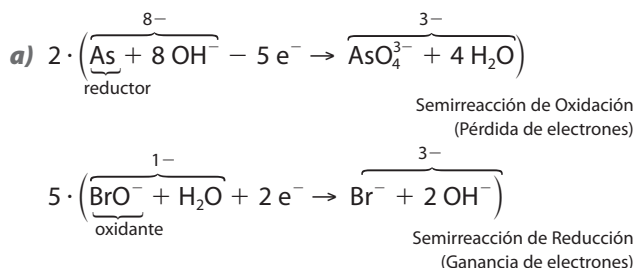
A partir de la masa molar del ácido se calculan los gramos de ácido benzoico que hay que disolver.

$$M_m \text{C}_6\text{H}_5\text{--COOH} = 122 \text{ g/mol}$$

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

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

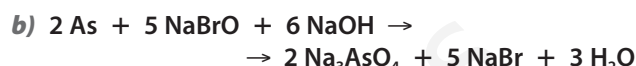
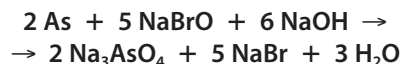
2 $\text{As} + \text{NaBrO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$



Simplificando especies iguales en ambos términos, queda:



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



$$74,9 \text{ g/mol} \qquad 207,9 \text{ g/mol}$$

$$149,8 \text{ g} \qquad 415,8 \text{ g}$$

$$10 \text{ g}$$

Se resuelve aplicando la estequiometría de las masas:

$$\begin{aligned} 10 \text{ g de Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{149,8 \text{ g de As}}{415 \text{ g de Na}_3\text{AsO}_4} \cdot \frac{100}{85} &= \\ &= 4,23 \text{ g de As} \end{aligned}$$

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 %:

$$10 \text{ g de Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{100}{85} = 11,764 \text{ g Na}_3\text{AsO}_4$$

- Cálculo de los moles de que hay en los 11,764 g de Na₃AsO₄:

$$n = \frac{11,764 \text{ g Na}_3\text{AsO}_4}{207,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0566 \text{ mol de Na}_3\text{AsO}_4$$

- Aplicación de la estequiometría de los moles:

$$\begin{aligned} 0,0566 \text{ mol de Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol de As}}{2 \text{ mol de Na}_3\text{AsO}_4} &= \\ &= 0,0566 \text{ mol de As} \end{aligned}$$

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

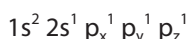
$$m = 0,0566 \text{ mol de As} \cdot 74,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,23 \text{ g de As}$$

Por factores de conversión:

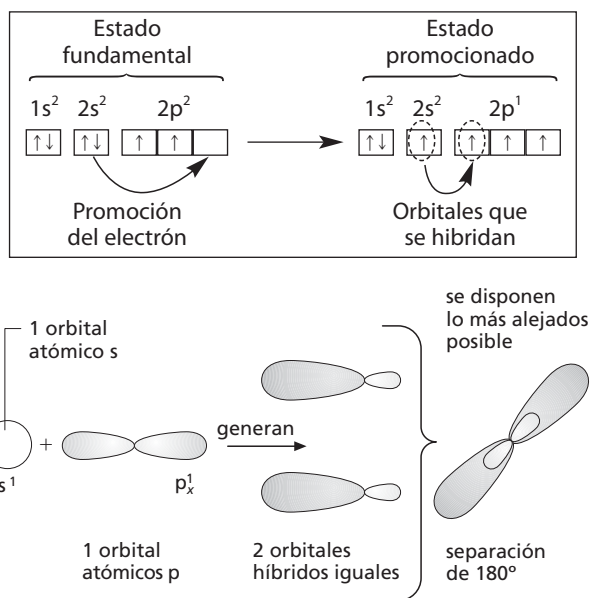
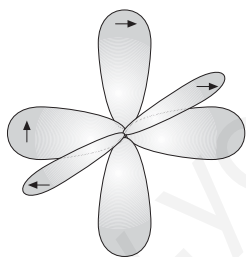
$$\begin{aligned} 10 \text{ g de Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{100}{85} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_3\text{AsO}_4}{207,9 \text{ g Na}_3\text{AsO}_4} \cdot \\ \cdot \frac{2 \text{ mol de As}}{2 \text{ mol de Na}_3\text{AsO}_4} \cdot \frac{74,9 \text{ g de As}}{1 \text{ mol de As}} &= 4,23 \text{ g de As} \end{aligned}$$

3 a) Hibridación sp en el C:

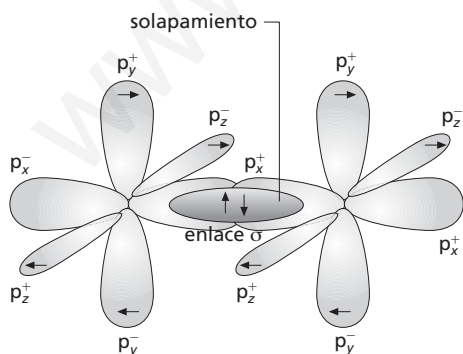
C: $1s^2 2s^2 2p^2$ al promocionar un electrón del subnivel 2s al subnivel 2p queda la configuración como:



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:

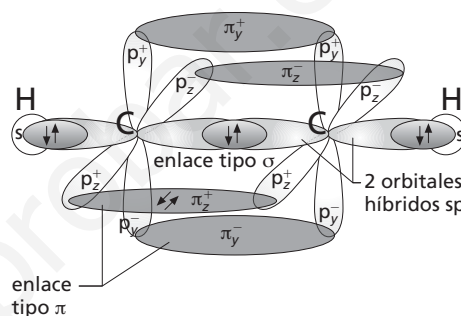
Aproximación de dos átomos de C en hibridación sp:

**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 .

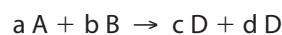
Un triple enlace esta formado por un enlace σ y dos enlaces π .



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 $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$ 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 $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$ siempre y cuando los coeficientes estequiométricos a y b se hayan reducido a los números enteros menores posible.

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

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:

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]^1$$