



QUÍMICA

Conteste a 4 de los 6 bloques propuestos. La puntuación máxima de cada bloque es 2,5 puntos.

BLOQUE 1

A. Indique la geometría de las siguientes moléculas y ordénelas según el orden creciente de sus ángulos de enlace: i) BH_3 , ii) CH_4 y iii) NH_3 . **(1,75 puntos)**

Datos: B (Z = 5), C (Z = 6) y N (Z = 7)

B. Explique qué tipo de fuerza intermolecular contribuye, de manera preferente, a mantener en estado líquido las siguientes sustancias: i) CH_3OH , ii) CO_2 y iii) Br_2 . **(0,75 puntos)**

BLOQUE 2

La descomposición de clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno, es una reacción muy lenta a temperatura ambiente, siendo necesario calentar el clorato de potasio a temperaturas superiores a 400°C para que se produzca oxígeno a una velocidad aceptable.

Sin embargo, si se agrega una pequeña cantidad del catalizador óxido de manganeso (IV) (MnO_2) bastará con calentar el reactivo a 250°C , para que la reacción se verifique a la misma velocidad.

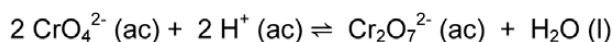


- Dibuje un diagrama que represente, en ambos casos (con y sin catalizador), la energía frente al avance de la reacción, indicando en él la posición de los reactivos, de los productos y del complejo activado, así como las energías de activación de la reacciones directa e inversa y la variación de entalpía de la reacción **(1,50 puntos)**.
- A partir del diagrama del apartado anterior correspondiente a la reacción catalizada, deduzca la relación que existe entre los valores de la energía de activación de la reacción directa, la energía de activación de la reacción inversa y la variación de entalpía de la reacción. **(0,50 puntos)**
- Explique de forma razonada la influencia del MnO_2 sobre la velocidad de la reacción. **(0,50 puntos)**

BLOQUE 3

A. En un tubo de ensayo limpio, tubo 1, se introducen 40 gotas de una disolución amarilla de cromato de potasio 0,1 M. En otro tubo de ensayo limpio, tubo 2, se introducen 40 gotas de una disolución naranja de dicromato de potasio 0,1 M. A cada uno de ellos se le añade, gota a gota, hidróxido de sodio 1 M, hasta que se observe un cambio en alguno de ellos.

Teniendo en cuenta el equilibrio:



indique y explique los cambios que se observarán. **(1,50 puntos)**



- B. Repita el experimento pero añadiendo ahora, gota a gota, ácido clorhídrico 1 M hasta que se observe un cambio en alguno de los tubos. Indique y explique los cambios que se observarán. **(1,00 punto)**

BLOQUE 4

La constante de basicidad del amoniaco vale $1,8 \times 10^{-5}$.

- A. Escriba la reacción del amoniaco con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcular el pH de una disolución 0,25M de amoniaco. **(1,00 punto)**
- B. Escriba la reacción del ácido conjugado del amoniaco con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcular su valor numérico. **(1,00 punto)**
- C. Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl, HNO₃, NH₃, H₂SO₄, NaCl, KNO₃, NH₄Cl y K₂SO₄. Indique el par de sustancias que permite formar una solución reguladora del pH. **(0,50 puntos)**

BLOQUE 5

Se dispone de dos barras metálicas, una de plata, y otra de cinc. También se dispone de las sales nitrato de estos elementos y cloruro de potasio, material de vidrio adecuado y un voltímetro con conexiones eléctricas.

- Dibuje un esquema de la pila indicando el signo de los electrodos, el sentido de la corriente de los electrones por el circuito externo y el de migración de los iones en las disoluciones. **(1,00 punto)**
- Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de dicha pila indicando qué especie se oxida y cual se reduce. **(1,00 punto)**
- Calcule el potencial estándar de la pila. **(0,50 puntos)**

Datos: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

BLOQUE 6

- A. Escriba la fórmula de las siguientes moléculas:

- 2,3-diclorobutano
- 2,3-dicloro-2-buteno
- 4,4-dimetil-2-pentino

indique aquellas que presenten isomería geométrica (cis-trans) y escriba la fórmula de los isómeros. **(2,00 puntos)**

- B. Escriba y nombre el compuesto que se forma al calentar suavemente etanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado. **(0,50 puntos)**.

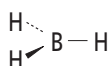
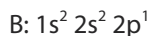
SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

AUTOR: Julio Egea Egea

Bloque 1

A i) Molécula de BH_3

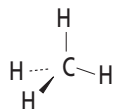
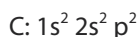
Las configuraciones electrónicas del B y del H son:



Geometría: según Lewis, cada átomo se rodea de un octeto (caso de hipovalencia 6, excepto en los casos de hipovalencia e hipervalencia y el H con un par), por lo que el B se sitúa como átomo central, donde puede rodearse de 3 pares de electrones separados lo más posible para evitar la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia. Se representan en una geometría triangular plana, separados los enlaces por ángulos de 120° .

ii) Molécula de CH_4

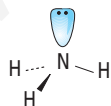
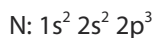
Se escriben las configuraciones electrónicas:



Geometría: según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible entre sí, lo que se corresponde con una geometría tetraédrica: el átomo de carbono se sitúa en el centro del tetraedro regular y los otros cuatro átomos en los vértices. Por tanto, la molécula es tetraédrica, cuyos ángulos de enlace son aproximadamente de 109° .

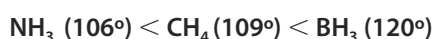
iii) Molécula de NH_3

Se escriben las configuraciones electrónicas:

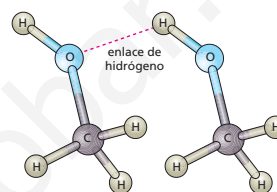


Geometría: según la TRPECV, los pares de electrones se situarán lo más alejados posible entre sí, por lo que en principio los tres átomos de hidrógeno se situarían en los vértices de un triángulo equilátero y el nitrógeno en el centro, pero el hecho de que el átomo de nitrógeno posea un par de electrones libre hace que el átomo de N se separe del plano y forme una pirámide de base triangular. Por tanto, la geometría de esta molécula es piramidal trigonal, cuyos ángulos de enlace son aproximadamente de 106° .

Las moléculas ordenadas por el orden creciente de los ángulos:

B i) CH_3OH

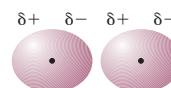
Es un compuesto molecular polar que presenta unión entre sus moléculas por enlaces de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno los poseen las moléculas en las que el H está unido a átomos pequeños, con mucha electronegatividad, como son el F, el O y el N (no ocurre con átomos como el P, el S o el Cl).



La unión de las moléculas tiene como consecuencia una mayor estabilidad y, por tanto, la existencia en ellas de algunas propiedades físicas de las que carecen moléculas semejantes que no estén unidas de la misma forma. Una de estas propiedades consiste en que el metanol se presenta en estado líquido a temperatura ambiente.

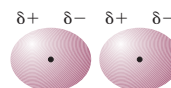
ii) CO_2

Es una molécula apolar, y las fuerzas intermoleculares que existen entre ellas son las de dispersión o de London, que se deben a la aparición de un dipolo instantáneo-dipolo inducido. A temperatura ambiente se presenta en estado gaseoso, pero sometido a presión pasa con facilidad a estado líquido.

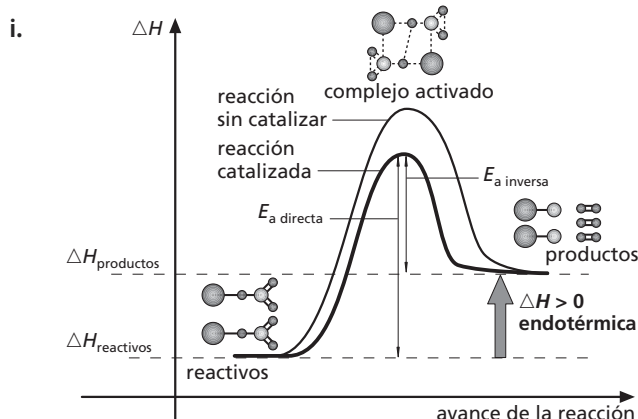
iii) Br_2

Es una molécula apolar, y las fuerzas intermoleculares que existen entre ellas son las de dispersión o de London, que se deben a la aparición de un dipolo instantáneo-dipolo inducido.

Estas fuerzas de London son mayores a medida que las moléculas son más grandes, pues las nubes electrónicas también lo son y se dispersan más, con lo que la formación de estos dipolos instantáneos debido a los movimientos electrónicos con polarización son más frecuentes. Por eso, en los halógenos, a temperatura ambiente, a medida que crece el radio atómico, las moléculas pasan de ser gases (F_2 , Cl_2) a estados líquido (Br_2) o sólido (I_2).



Bloque 2



- ii. La energía de activación es por la cantidad de energía que se necesita para llegar al estado de transición y formar el complejo activado. Como se puede observar en el diagrama entálpico, hay una energía de activación para la reacción directa (de reactivos a productos) y otra para la reacción inversa (de productos a reactivos). La diferencia entre las dos se corresponde con la variación de entalpía de la reacción. La entalpía en las reacciones exotérmicas es negativa ya que se desprende energía; en cambio, en las endotérmicas es positiva, se necesita energía para que se lleve a cabo la reacción de reactivos a productos:

$$\Delta H = E_{a \text{ directa (reactivos a productos)}} - E_{a \text{ inversa (productos a reactivos)}}$$

- iii. La velocidad de reacción viene dada por $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$, donde $k = A' e^{-E_a/RT}$ y el factor A' de frecuencia está en función de la temperatura, o sea: $k = A' (T) e^{-E_a/RT}$, donde E_a es la energía de activación. Esta ecuación se denomina **ecuación de Arrhenius**. De acuerdo con ella, la temperatura influye en la velocidad de reacción: a mayor temperatura, mayor energía y, por tanto, más choques eficaces, lo que provoca un aumento de la velocidad; en cambio, si la temperatura disminuye, la velocidad también disminuye.

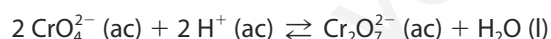
Según el enunciado, en presencia de MnO_2 la velocidad sigue siendo la misma, pero se necesita menos temperatura para llevar a cabo la reacción.

Según la ecuación anterior, k debería disminuir. Esto significa que la existencia de MnO_2 en la masa de reacción influye sobre la energía de activación, E_a , haciéndola disminuir, y eso mantiene constante el término $e^{-E_a/RT}$, de forma que el término k no varía en ninguna de las dos temperaturas.

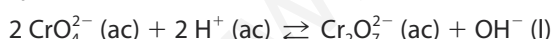
En esta reacción el MnO_2 actúa como **catalizador**, pues hace que con su presencia disminuya la energía de activación. Por ello, la temperatura puede disminuir y la velocidad de reacción se mantiene igual, lo que equivaldría a decir que debido a la presencia de MnO_2 en la reacción y a la temperatura original (400 °C) la velocidad de reacción aumenta.

Bloque 3

El equilibrio:



Se puede escribir:

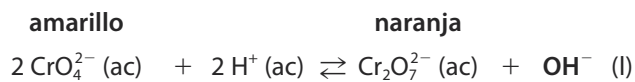


El equilibrio se verá afectado en el caso de que en la disolución haya exceso de iones OH^- o H_3O^+ . Ello se debe al efecto del ion común de los iones que se añadan con los del agua.

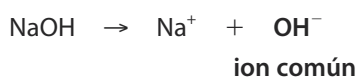
A Se añade NaOH a ambos tubos:

El **primer tubo** de ensayo con cromato de potasio, K_2CrO_4 , de color amarillo.

Al añadirle NaOH, el equilibrio queda más desplazado aún hacia los iones CrO_4^{2-} , que son los que existen en esta disolución. Por tanto, al haber más iones CrO_4^{2-} , el color no varía, sigue siendo amarillo.



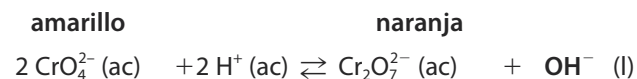
tubo 1



Desplazamiento hacia reactivos, formación de CrO_4^{2-} : su color no varía, **amarillo**.

El **segundo tubo** de ensayo con dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, de color naranja.

Al añadirle NaOH, el equilibrio queda desplazado hacia los reactivos, es decir, se forman iones CrO_4^{2-} . Por tanto, al haber más iones CrO_4^{2-} , su color varía se vuelve amarillo.



tubo 2



ion común

Desplazamiento hacia reactivos, formación de CrO_4^{2-} : su color varía, de naranja a amarillo

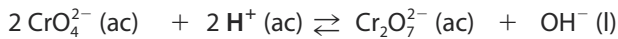
B Se añade HCl

El **primer tubo** de ensayo con cromato de potasio, K_2CrO_4 , de color amarillo.

Al añadirle HCl, el equilibrio queda desplazado hacia los productos, lo que genera iones $Cr_2O_7^{2-}$. Por tanto, su color varía, se vuelve **naranja**.

amarillo

naranja



tubo 1



ion común

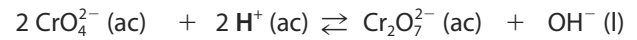
Desplazamiento hacia productos, formación de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:
su color **no varía**.

El **segundo tubo** de ensayo con dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de color naranja.

Al añadirle HCl, el equilibrio queda más desplazado aún hacia los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que son los que existen en esta disolución. Por tanto, el color varía, es amarilla.

amarillo

naranja



tubo 2



ion común

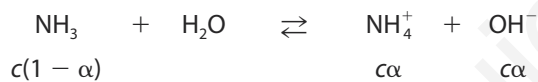
Desplazamiento hacia productos, formación de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:
su color **varía**.

Bloque 4

A A partir del equilibrio NH_3 :

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
$n_{\text{iniciales}}$	n_0						
$n_{\text{reaccionan}}$	$n_0\alpha$						
n_{formados}	—				$n_0\alpha$		$n_0\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$\frac{n_0(1-\alpha)}{V}$				$\frac{n_0\alpha}{V}$		$\frac{n_0\alpha}{V}$
	$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

Se puede partir directamente del equilibrio:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$K_b = c\alpha^2$, se ha despreciado α frente a 1 por ser $K_b \leq 10^{-5}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,25}} = 8,485 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \alpha = 0,85\%$$

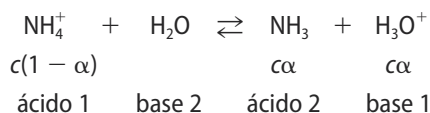
A partir del grado de disociación, α , se calcula la concentración de iones OH^- :

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = 0,25 \cdot 8,5 \cdot 10^{-3} = 2,125 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,125 \cdot 10^{-3}) = 2,67$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,67 = 11,33$$

B El nuevo equilibrio del NH_4^+ será:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}; K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

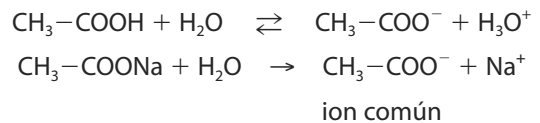
$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$= K_w = 10^{-14} \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

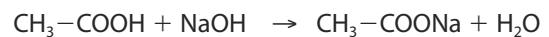
C Las soluciones reguladoras poseen un pH que no varía significativamente con la adición a las mismas de pequeñas cantidades de ácido o de base. Esto se debe al efecto del ion común presente en ellas y por eso se denominan amortiguadoras. Pueden ser de dos tipos:

- **Ácidas:** están formadas por una mezcla de un ácido débil y una sal de ese ácido débil con una base fuerte. Por ejemplo, ácido acético mezclado con acetato de sodio.

Amortiguadora ácida:



La sal procede del ácido débil + base fuerte:

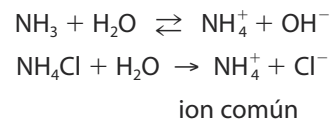


En ellas se puede demostrar que:

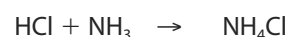
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

- **Básicas:** están formadas por una mezcla de una base débil y una sal de esa base débil con un ácido fuerte. Por ejemplo, amoniaco mezclado con cloruro de amonio.

Amortiguadora básica:



La sal procede del ácido fuerte + base débil:

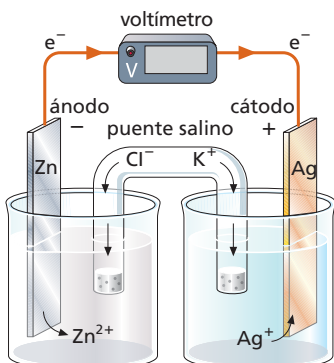


En ellas se puede demostrar que $[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$

Por lo que hay que descartar a los ácidos y bases fuertes: HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , NaCl, KNO_3 y K_2SO_4 . Por tanto, son el NH_4Cl y el NH_3 los que producen por mezcla directa una solución reguladora básica.

Bloque 5

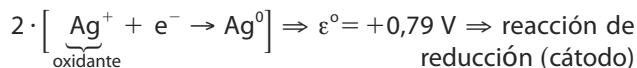
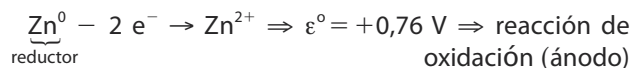
i. Se toma como ánodo el par que tiene menor potencial de reducción. El esquema de funcionamiento es:



Como en el ánodo se generan iones positivos Zn^{2+} , se produce un exceso de carga iónica de este signo, por lo cual los iones negativos del puente salino (Cl^-) emigran hacia este electrodo, compensando de esta forma el balance iónico.

Como en el cátodo desaparecen Ag^+ , se produce un defecto de carga iónica de este signo, por lo cual los iones positivos del puente salino (K^+) emigran hacia este electrodo, compensando de esta forma el balance iónico.

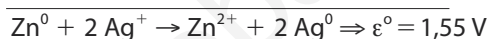
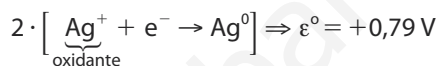
ii. Se toma como ánodo el par que tiene menor potencial de reducción, pues de esta manera la reacción resultante es la espontánea; es decir, $\epsilon^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$, al actuar como ánodo, queda $\epsilon^\circ(Zn/Zn^{2+}) = +0,76 V$.



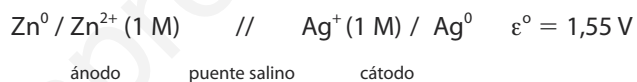
El Zn^0 es el reductor y es la especie que se oxida.

El Ag^+ es el oxidante y es la especie que se reduce.

iii. $\underline{Zn^0} - 2 e^- \rightarrow Zn^{2+} \Rightarrow \epsilon^\circ = +0,76 V$
reductor



La representación de la pila será:

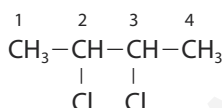


También se puede utilizar el hecho de que la fuerza electromotriz de la pila viene dada por la expresión:

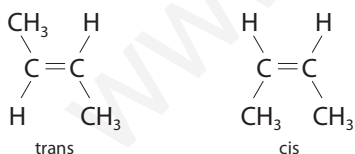
$$\epsilon^\circ = \epsilon^\circ(\text{reducción})_{\text{cátodo}} - \epsilon^\circ(\text{reducción})_{\text{ánodo}} = \epsilon_{\text{cátodo}} - \epsilon_{\text{ánodo}} = +0,79 V - (-0,76 V) = 1,55 V$$

Bloque 6

A i. 2,3-diclorobutano:

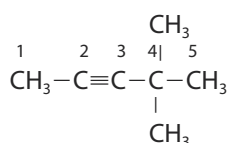


ii. 2,3-dicloro-2-buteno:



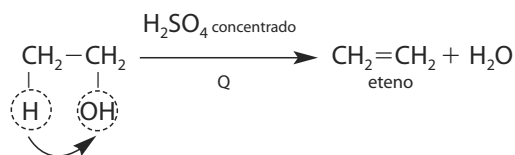
Posee isomería geométrica.

iii. 4,4-dimetil-2-pentino:



B Con ácido del 20%-30% de pureza, a unos 130 °C se produce una deshidratación intermolecular, y a unos 180 °C, la deshidratación es intramolecular.

Deshidratación intramolecular:



Deshidratación intermolecular:

