

A.1 Considere los elementos: A (Z = 17) y B (Z = 12).

- (0,5 puntos) Escriba la configuración electrónica e indique el nombre, símbolo, grupo y periodo de ambos.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el elemento de mayor energía de ionización.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el ion más estable de cada elemento y escriba sus configuraciones electrónicas.
- (0,5 puntos) Explique si el radio del ion más estable de cada elemento es mayor o menor que el de su respectivo átomo neutro.

a) A (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Es el cloro (Cl); se encuentra en el grupo 17 (halógenos) y en el tercer período.

B (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Es el magnesio (Mg); se encuentra en el grupo 2 (Alcalinotérreos) y en el tercer período.

b) La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón en estado gaseoso y en su estado fundamental.

Teniendo en cuenta esta definición, en un mismo período, la energía de ionización aumenta según aumenta el número atómico (Z) debido al aumento de la carga nuclear que hace que el electrón que se va a arrancar está más atraído por el núcleo y eso hace que, de los dos elementos del enunciado, el que tiene mayor energía de ionización es el cloro.

c) Los iones más estables son aquellos que tienen la misma configuración que el gas noble más cercano; por tanto:

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$

d) El radio del Cl^- es mayor que el del Cl porque el anión tiene más electrones que protones y por tanto la fuerza de atracción del núcleo es menos; en el caso del Mg^{2+} es al revés, hay más protones que electrones y por lo tanto la carga efectiva es mayor y por eso es tiene el radio menor.

A.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule el compuesto 3-bromo-4-metilpentanal. Formule y nombre un isómero de función.
- (0,5 puntos) Formule y nombre dos isómeros de posición del éter con fórmula molecular $C_4H_{10}O$.
- (0,5 puntos) Escriba y ajuste la reacción de combustión del compuesto etino.
- (0,5 puntos) Escriba la reacción de obtención del ácido 2-metilbutanoico a partir del aldehído necesario, indicando el tipo de reacción que se produce y nombrando dicho aldehído.

a) 3-bromo-4-metilpentanal: $CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CH_2-CHO$

Es un aldehído y un isómero de función puede ser una cetona, la 3-bromo-4-metilpentan-2-ona:

$CH_3-CH(CH_3)-CHBr-CO-CH_3$

b) Un éter de fórmula $C_4H_{10}O$ puede ser el dietil éter: $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ y dos isómeros de posición pueden ser: metilpropil éter: $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ o el metilisopropil éter: $CH_3-O-CH(CH_3)-CH_3$.

c) $CH\equiv CH + 5/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$

d) Para obtener el 2-metilbutanoico se debe producir una reacción de oxidación del aldehído 2-metilbutanal

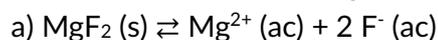
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COH + oxidante \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad del fluoruro de magnesio, indicando el estado de cada especie. Escriba la expresión para K_s en función de la solubilidad.

- b) (0,5 puntos) Determine el valor de la solubilidad del fluoruro de magnesio en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
 c) (0,5 puntos) Determine la concentración de ion fluoruro en una disolución saturada de fluoruro de magnesio.
 d) (0,5 puntos) Justifique cómo varía la solubilidad del fluoruro de magnesio al añadirle un exceso de ácido fluorhídrico.

Datos. K_s (fluoruro de magnesio) = $5,2 \times 10^{-11}$; Masas atómicas (u): F = 19,0; Mg = 24,3



$$- \quad \quad \quad s \quad \quad \quad 2s \quad \rightarrow K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

b) Como tenemos la K_s , solo tenemos que despejar s y así obtendremos la solubilidad del fluoruro de magnesio:

$$K_s = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Para calcular la solubilidad en g/L, lo que hacemos es multiplicar la solubilidad en mol/L por la masa molar de la sal

$$M_m(\text{MgF}_2) = 24,3 + (2 \cdot 19,0) = 62,3 \text{ gr/mol} \rightarrow 2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 62,3 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 1,495 \cdot 10^{-2} \approx 0,015 \text{ gr/L}$$

c) Como la disolución está saturada, la concentración del ion fluoruro es:

$$[\text{F}^{-}] = 2s = 2(2,4 \cdot 10^{-4}) = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

d) Al añadir ácido fluorhídrico (HF), se añaden iones fluoruro a la disolución y como consecuencia de ello, un aumento de la concentración de este ion produciéndose el efecto de ion común y con ello un descenso en la solubilidad de la sal.

Esto se explica porque según el principio de Le Châtelier, un exceso de concentración de productos (F^{-} en este caso) provoca que la reacción se desplace hacia la formación de los reactivos.

A.4 La reacción en fase gaseosa $2\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$ es de segundo orden. Cuando la concentración de A es 0,050 M presenta una velocidad de $7,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- a) (0,5 puntos) Escriba la ecuación de velocidad y deduzca las unidades de la constante de velocidad.
 b) (0,5 puntos) Determine la constante de velocidad y calcule la velocidad cuando la concentración de A sea 0,090 M.
 c) (0,5 puntos) Justifique cómo afecta a la velocidad de la reacción la presencia de un catalizador.
 d) (0,5 puntos) Justifique, mediante la ecuación de Arrhenius, cómo afecta a la constante de velocidad un aumento de la temperatura.

a) Si la reacción es de orden 2: $v = k \cdot [\text{A}]^2$ y las unidades de la constante son:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \rightarrow k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b) k = \frac{v}{[\text{A}]^2} = \frac{7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,050^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cuando la $[\text{A}] = 0,090 \text{ M}$ la velocidad es:

$$v = k \cdot [\text{A}]^2 \rightarrow v = 0,31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Si el catalizador es positivo, se produce una disminución de la energía de activación y por lo tanto aumenta la velocidad de reacción; si por el contrario, el catalizador es negativo, se produce el efecto contrario, aumenta la energía de activación y como consecuencia de ello disminuye la velocidad.

d) Según Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Por tanto, al aumentar la temperatura, aumenta la constante cinética

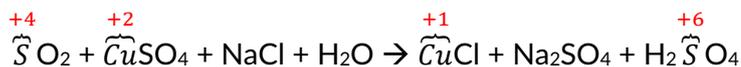
A.5 La reacción entre dióxido de azufre y sulfato de cobre(II), en presencia de cloruro de sodio, permite preparar cloruro de cobre(I), produciéndose también sulfato de sodio y ácido sulfúrico.

a) (0,75 puntos) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar. Indique las especies que actúan como oxidante y reductora.

b) (0,75 puntos) Ajuste las reacciones iónica y molecular.

c) (0,5 puntos) Calcule el volumen de SO₂ que reacciona con 7,0 g de sulfato de cobre(II), a 1,0 atm y 25 °C. Datos. Masas atómicas (u): O = 16,0; S = 32,0; Cu = 63,5. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

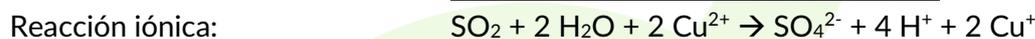
a) La reacción es:



Por los números de oxidación se comprueba que el S se oxida porque pasa de +4 a +6 y el Cu se reduce al pasar de +2 a +1



La especie que actúa como oxidante es el CuSO₄ y la que actúa como reductora es el SO₂.



Para ajustar la reacción molecular, se unen los iones correspondientes y las especies que no han participado en el ajuste iónico, se ajustan al azar, en este caso el NaCl y el Na₂SO₄



Na₂SO₄

c) Calculamos los moles del sulfato de cobre(II):

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{7,0 \text{ gr}}{159,5 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 0,044 \text{ mol}$$

Por estequiometría: 1 mol SO₂ : 2 mol CuSO₄ → moles de SO₂ = 0,022 mol

Y a partir de la ecuación de los gases ideales: P·V = n·R·T calculamos el volumen de SO₂

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,022 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,54 \text{ L}$$

B.1 Para las moléculas: NH₃ y SH₂.

a) (0,5 puntos) Indique y represente la geometría molecular aplicando el método de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV).

b) (0,5 puntos) Indique la hibridación del átomo central.

c) (0,5 puntos) Justifique su polaridad.

d) (0,5 puntos) Justifique la fuerza intermolecular más importante que presenta cada una de ellas.

a) Vamos a establecer la geometría de la molécula de NH₃.

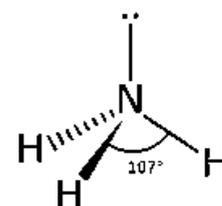
En la capa de valencia la configuración del N (átomo central) es s²p³ luego hay 5 e⁻ de la última capa del N y 3 de los H, en total 8 e⁻

$$2 \text{ e}^- \times 3 \text{ (e}^- \text{ desapareados)} = 6 \text{ e}^- \quad \rightarrow 3 \text{ direcciones}$$

$$8 - 6 = 2 \text{ e}^- \text{ libres} \quad \rightarrow 1 \text{ dirección}$$

$$\text{Total:} \quad \rightarrow 4 \text{ direcciones.}$$

Por lo tanto, la molécula de NH₃ tendrá una estructura tetraédrica, **piramidal**, en donde uno de los pares es no enlazante y por lo tanto produce una repulsión sobre los enlaces adyacentes y por ese motivo el ángulo de enlace H - N es



aproximadamente de 107°

En el caso del SH_2 :

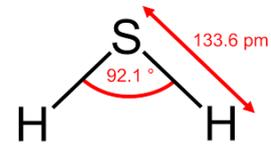
En la capa de valencia la configuración del S (átomo central) es s^2p^4 luego hay 6 e- de la última capa del S y 2 de los H, en total 8 e-

$$2 e^- \times 2 \text{ (e- desapareados)} = 4 e^- \quad \rightarrow 2 \text{ direcciones}$$

$$8 - 4 = 4 e^- \text{ libres} \quad \rightarrow 2 \text{ dirección}$$

Total: $\rightarrow 4$ direcciones.

Por lo tanto, la molécula de SH_2 tendrá una estructura tetraédrica, **angular**, en donde hay dos pares no enlazantes y por lo tanto producen una repulsión sobre los enlaces adyacentes y por ese motivo el ángulo de enlace H - S es aproximadamente de $92,1^\circ$



b) Tanto en el N como en el S, la hibridación que se produce es sp^3

c) Tanto el NH_3 como el SH_2 , y teniendo en cuenta su geometría, la suma de sus momentos dipolares es distinta de cero y por lo tanto, ambos son polares.

d) En el caso del NH_3 la fuerza más importante son enlaces de hidrógeno; ya sabemos que los puentes de hidrógeno se establecen entre el H de un compuesto que es atraído por otro elemento muy electronegativo del otro compuesto (N, F, O).

En el caso del SH_2 las fuerzas que los unen son fuerzas de Van der Waals, en concreto fuerzas dipolo-dipolo ya que como hemos visto en el apartado anterior, el SH_2 es polar.

B.2 Formule los reactivos y el producto mayoritario de las siguientes reacciones. Indique el tipo de reacción, la regla que sigue si es el caso, y nombre los productos.

a) (0,75 puntos) 3-metilpent-2-eno + $\text{HCl} \rightarrow$

b) (0,75 puntos) 3-metilpentan-2-ol + H_2SO_4 (concentrado) \rightarrow

c) (0,5 puntos) Ácido pentanoico + etanol \rightarrow

a) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

3-metilpent-2-eno

3-cloro-3-metilpentano

Es una reacción de adición y este es el producto mayoritario según la regla de Markovnikov por la que el H se va al C que tiene más H, es decir, el C menos sustituido; en este caso el C2

b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHOH-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (concentrado) $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$

3-metilpentan-2-ol

3-metilpent-2-eno

La reacción es una eliminación y se forman dos compuestos, siendo el mayoritario el 3-metilpent-2-eno según la regla de Saytzev que nos indica que en este tipo de reacciones el H sale del C que tiene menos H, en este caso el C3.

c) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Ácido pentanoico

etanol

pentanoato de etilo

B.3 Cuando se calientan 0,20 mol de HCONH_2 a 127°C en un reactor de 5,0 L, tiene lugar la siguiente reacción: HCONH_2 (g) \rightleftharpoons NH_3 (g) + CO (g) ($\Delta\text{H} = + 29,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) alcanzándose en el equilibrio una presión total de 1,6 atm.

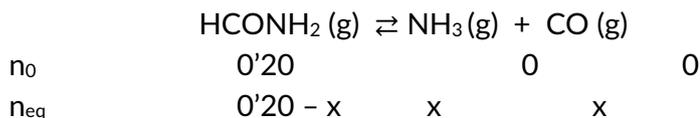
a) (0,75 puntos) Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

b) (0,75 puntos) Calcule K_c , K_p y la fracción molar del reactivo que queda sin descomponer.

c) (0,5 puntos) Justifique lo que ocurrirá en el equilibrio al aumentar la temperatura.

Dato. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

a) Hacemos la tabla de equilibrio:



Con los datos que nos dan podemos calcular los moles totales de la reacción:

$$P \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1'6 \text{ atm} \cdot 5'0 \text{ L}}{0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}} = 0'24 \text{ mol}$$

$$n_T = 0'20 - x + x + x = 0'24 \rightarrow 0'24 = 0'20 + x \rightarrow x = 0'040 \text{ mol}$$

Calculamos los moles de los compuestos y a partir de ahí las concentraciones de cada sustancia:

$$n_{\text{eq}}(\text{HCONH}_2) = 0'20 - 0'040 = 0'16 \text{ mol}; n_{\text{eq}}(\text{NH}_3) = n_{\text{eq}}(\text{CO}) = 0'040 \text{ mol}$$

$$[\text{HCONH}_2] = 0'16/5'0 = 0'032 \text{ mol/L}; [\text{NH}_3] = [\text{CO}] = 0'040/5'0 = 0'0080 \text{ mol/L}$$

$$b) K_C = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}]}{[\text{HCONH}_2]} = \frac{0'0080 \cdot 0'0080}{0'032} = 2'0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calculamos K_p a partir de la K_c :

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Siendo la variación de moles: $\Delta n = 2$ (moles de los productos) – 1 (moles del reactivo) = 2 – 1 = 1

$$K_p = 2'0 \cdot 10^{-3} (0'082 \cdot 400)^1 = 0'066 \text{ atm}$$

$$\chi_{(\text{HCONH}_2)} = \frac{n_{\text{eq}}}{n_T} = \frac{0'16}{0'24} = 0'67$$

c) Al aumentar la temperatura, al ser una reacción endotérmica, según el Principio de Le Chatelier, la reacción se desplazará hacia donde la reacción absorbe calor y por lo tanto hacia la formación de los productos.

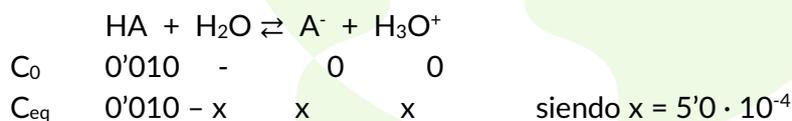
B.4 Responda a las siguientes cuestiones:

a) (1 punto) La biotina es un ácido monoprotico, HA. Una disolución de biotina 0,010 M tiene un pH de 3,3. Determine la constante de disociación y el grado de disociación.

b) (1 punto) Determine el volumen de una disolución de hidróxido de sodio 0,050 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución de HA.

a) A partir del pH podemos calcular la concentración de protones en la disolución:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3'3} = 5'0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(5'0 \cdot 10^{-4})^2}{(0'010 - 5'0 \cdot 10^{-4})} = 2'6 \cdot 10^{-5}$$

Para calcular el grado de disociación nos valemos de la igualdad $C_0\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = \frac{5'0 \cdot 10^{-4}}{0'010} = 0'050 \rightarrow 5'0 \%$$

b) En un proceso de neutralización:

$$n(\text{ácido}) = n(\text{base}) \rightarrow M(\text{ácido}) \cdot V(\text{ácido}) = M(\text{base}) \cdot V(\text{base})$$

$$0'010 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml} = 0'050 \text{ M} \cdot V(\text{base})$$

$$V(\text{base}) = \frac{0'010 \text{ M} \cdot 100 \text{ ml}}{0'050 \text{ M}} = 20 \text{ ml}$$

B.5 A través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de CdSO_4 , se hace pasar una corriente de 2,50 A durante 90 minutos, observándose que se deposita Cd y se desprende oxígeno molecular.

a) (1 punto) Escriba las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica y molecular, ajustadas por el método del ion electrón, indicando el estado de las especies.

b) (1 punto) Calcule los gramos de Cd depositados.

Datos. E^0 (V): $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23$. $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masa atómica (u): $\text{Cd} = 112,4$.

a) En el ánodo el O se oxida: $2 \text{H}_2\text{O} (\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) + 4 \text{e}^-$

En el cátodo se Cd se reduce: $\text{Cd}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd} (\text{s})$

Compensamos las cargas y obtenemos la ecuación iónica.

Semirreacción de oxidación: $2 \text{H}_2\text{O} (\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) + 4 \text{e}^-$

Semirreacción de reducción: $2x(\text{Cd}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd} (\text{s}))$

Reacción iónica: $2 \text{Cd}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Cd} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{g})$

Reacción molecular: $2 \text{CdSO}_4 (\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Cd} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ac})$

b) Utilizamos la expresión de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n_e \cdot F} = \frac{2'5 \cdot 5400 \cdot 112'4}{96485 \cdot 2} = 7'86 \text{ gr}$$