

A.1 Responda las siguientes cuestiones:

- Considere los elementos: A ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), B ($1s^2 2s^2 2p^2$) y C ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$). Identifique cada elemento y especifique el grupo y el período al que pertenece.
- Considere los elementos D ($1s^2 2s^1$) y E ($1s^2 2s^2 2p^6$). La primera energía de ionización de uno de ellos es $2080'7 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la del otro $520'2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifique qué valor de la energía de ionización corresponde a cada uno.
- ¿Cuántos electrones desapareados existen en los átomos de Na, N y Ne?

Puntuación máxima por apartado: 0'75 puntos apartados a) y c); 0'5 puntos apartados b).

- Contamos el número de electrones en cada una de las configuraciones y así podemos determinar el elemento del que se trata, ya que al ser neutros el nº de electrones es igual al nº de protones (Z). Para saber el grupo, observamos cuantos electrones hay en la capa de valencia y para determinar el período comprobamos el cuál es el valor del nivel energético más alto en donde se encuentran electrones.

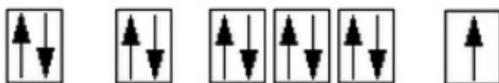
A ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$): Z = 12, es el Magnesio (Mg). Como la capa de valencia acaba en ns^2 , podemos decir que pertenece al grupo 2 y al tener $n = 3$, el período 3.

B ($1s^2 2s^2 2p^2$): Z = 6, es el carbono (C), el grupo es el 14 y el período el 2

C ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$): Z = 16, es el azufre (S); el grupo es el 16 y el período el 3.

- Teniendo en cuenta que la energía de ionización es la energía que se necesita para arrancar un electrón de la capa más externa de un átomo en estado gaseoso, si observamos cuántos electrones hay en la capa más externa; el elemento que tiene más electrones es el que tiene mayor EI, por tanto al elemento D le corresponde $520'2 \text{ KJ/mol}$ y al elemento E, $2080'7 \text{ KJ/mol}$
- Hacemos la configuración electrónica de cada uno de ellos:

Na (Z = 11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow$ 1 electrón desapareado



N (Z = 7): $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow$ 3 electrones desapareados



Ne (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow$ 0 electrones desapareados



A.2 Para la reacción en fase gaseosa $2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{F} (\text{g})$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$. Responda las siguientes cuestiones:

- Indique los órdenes parciales respecto de los reactivos y el orden total de la reacción.
- Razone si es una reacción elemental
- Determine las unidades de la constante de velocidad
- Justifique, mediante la ecuación de Arrhenius, cómo afecta un aumento de temperatura a la velocidad de reacción.

Puntuación máxima por apartado: 0'5 puntos.

- Para determinar el orden parcial nos fijamos en el exponente de las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad. Así podemos afirmar que:
Orden parcial del NO_2 es 1; orden parcial respecto a F_2 también es 1 y el orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales: $1 + 1 = 2$.

- b) No es una reacción elemental porque el orden parcial del NO₂ no corresponde con el coeficiente estequiométrico en la reacción.
- c) La ecuación de Arrhenius nos dice que: $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ de manera que vemos que si aumenta la temperatura, aumenta el valor de k y por tanto como la relación entre k y la velocidad es directamente proporcional, también aumentará la velocidad de reacción.

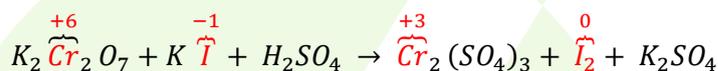
A.3 Se hacen reaccionar dicromato de potasio y yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico, dando lugar a sulfato de cromo (III), yodo y sulfato de potasio.

- a) Formule las semirreacciones de oxidación y reducción e indique las especies oxidante y reductora.
- b) Ajuste la reacción iónica y molecular global por el método del ion-electrón.
- c) Determine el volumen de una disolución 0'25 M de dicromato de potasio que se necesita para obtener 5'0 g de yodo

Dato: Masa atómica: I = 127.

Puntuación máxima por apartado: 0'75 puntos apartados a) y c); 0'5 puntos apartado b)

- a) Empezamos formulando la reacción sin ajustar
 $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4$
 Comprobamos qué especie se oxida y cuál se reduce poniendo los n° de oxidación en cada uno de los elementos:

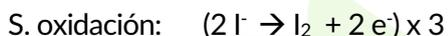


Vemos que quien se reduce es el dicromato y se oxida el yodo. Las reacciones son:

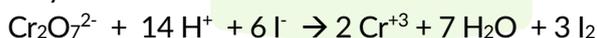


Según esto, la especie que se oxida es la especie reductora, el KI y la especie que se reduce es la oxidante, el K₂Cr₂O₇

- b) Partimos de las semirreacciones de oxidación y reducción ajustando por orden: n° de elementos distintos del O e H; n° de O introduciendo moléculas de H₂O en el lado en donde haya menos O, tantas como sean necesarias; n° de H⁺ en el lado contrario y por último el número de electrones.



Ajustamos y obtenemos la ecuación iónica neta:



Y reagrupamos los iones para obtener la ecuación global. Nos damos cuenta que hay que ajustar por tanteo la única especie que no participa de la reacción redox, el K₂SO₄



- c) Calculamos el n° de moles del I₂: Mm I₂ = 127 x 2 = 254 gr/mol

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{\text{masa}}{\text{Mm}} = \frac{5 \text{ g}}{254 \text{ g/mol}} = 1'97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A partir de ahí, comprobamos que por la estequiometría de la reacción es 1 mol de dicromato produce 3

moles de yodo; por tanto:

$$\frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{3 \text{ mol } I_2} : \frac{x}{1'97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} \rightarrow n^{\circ} \text{ moles } K_2Cr_2O_7 = \frac{1'97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3} = 6'56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Como tenemos la molaridad: $M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V} \rightarrow V = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{M} = \frac{6'56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0'25 \frac{\text{mol}}{L}} = 2'6 \cdot 10^{-2} L$

A.4 Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- a) El propanoato de metilo se obtiene mediante una reacción de esterificación a partir de ácido propanoico y etanol
- b) En la reacción de eliminación del compuesto butan-2-ol se obtiene como producto mayoritario but-1-eno.
- c) El compuesto prop-2-en-1-ol es un isómero de función de la propanona.
- d) El compuesto pent-2-eno en presencia de Br₂ da lugar a 2,3-dibromopentano.

Puntuación máxima por apartado: 0'5 puntos.

- a) FALSO: el propanoato de metilo se obtiene por la esterificación del ácido propanoico con el metanol
 $CH_3-CH_2-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3-CH_2-COO-CH_3$
- b) FALSO: el producto mayoritario que se obtiene según la regla de Saytzeff de la eliminación del butan-2-ol es el but-2-eno.
 $CH_3-COH-CH_2-CH_3 + H_2SO_4/calor \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$
- c) VERDADERO: CH₂OH-CH=CH₂ que es el prop-2-en-1-ol es isómero de la propanona CH₃-CO-CH₃ ya que en ambos la fórmula molecular es C₃H₆O
- d) VERDADERO: CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂ + Br₂ → CH₃-CH₂-CHBr-CHBr-CH₃

A.5 Se prepara una disolución de ácido nitroso de pH = 2'42.

- a) Determine la concentración inicial del ácido
- b) Calcule el grado de disociación del ácido
- c) A 200 mL de la disolución del enunciado se le adicionan 500 mg de NaOH. Escriba la reacción que transcurre y justifique si el pH de la disolución resultante es ácido, básico o neutro.

Datos. Ka (ácido nitroso) = 4'5 · 10⁻⁴. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23

Puntuación máxima por apartado: 0'75 puntos apartados a) y c); 0'5 puntos b).

- a) Con los datos que nos da el enunciado del ejercicio nos damos cuenta que el ácido nitroso es un ácido débil porque su Ka es pequeña y eso a su vez nos indica que no llega a ionizarse por completo. También con los datos del enunciado podemos determinar la concentración de H⁺ a partir del pH ya que:

$$[H^+] = 10^{-pH} \rightarrow [H^+] = 10^{-2.42} = 3'8 \cdot 10^{-3}$$

Hacemos la tabla de equilibrio y empezamos los cálculos según nos piden.

	HNO ₂	+ ⇌	H ₂ O	NO ₂ ⁻	+	H ₃ O ⁺
C ₀	X	-		0		0
C _f	X - 3'8 · 10 ⁻³	-		3'8 · 10 ⁻³		3'8 · 10 ⁻³

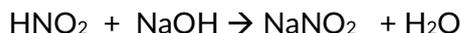
Como sabemos $Ka = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{HNO_2} \rightarrow 4'5 \cdot 10^{-4} = \frac{(3'8 \cdot 10^{-3})^2}{x - 3'8 \cdot 10^{-3}}$

A partir de ahí, podemos obtener el calor de X que representa la concentración inicial del HNO₂.

$C_0 = 3'6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

b) Podemos calcularlo aplicando: $\alpha = \frac{\text{concentración disociada}}{\text{concentración inicial}} = \frac{3'8 \cdot 10^{-3}}{3'6 \cdot 10^{-2}} = 0'11$

c) Hacemos la reacción de neutralización entre el ácido y la base:



Para determinar si el pH es ácido o básico, tenemos que calcular los moles que se neutralizan, de manera que:

- n° de moles del ácido es el mismo que el n° de moles de la base el pH = 7

- n° de moles del ácido es mayor que el n° de moles de la base, el pH < 7

- n° de moles del ácido es menor que el n° de moles de la base, el pH > 7

Hacemos los cálculos:

$$n^\circ HNO_2 = M \cdot V = 3'6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0'2 \text{ L} = 7'2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n^\circ NaOH = \frac{0'5 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 1'25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

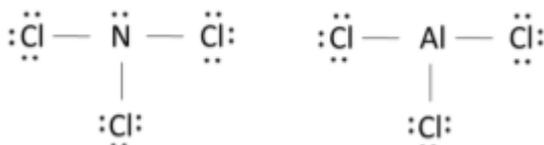
Como tenemos más moles de NaOH que de HNO₂, eso nos indica que no se produce una neutralización completa y por tanto al haber NaOH en exceso, el pH será básico

B.1 Considere las moléculas NCl₃ y AlCl₃.

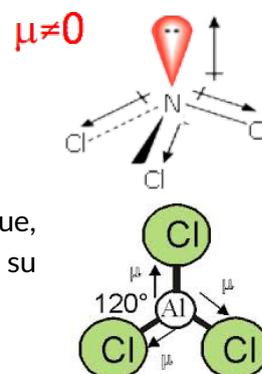
- Dibuje sus estructuras de Lewis
- Justifique las fuerzas intermoleculares presentes en el compuesto que forma cada molécula.
- Indique la hibridación y el número de pares de electrones enlazantes y libres del átomo central de cada una de ellas.

Puntuación máxima por apartado: 0'5 puntos apartado a); 0'75 puntos apartados b) y c)

a)



- b) NCl₃: son fuerzas de Van der Waals, en concreto fuerzas dipolo-dipolo, ya que son polares debido a que los momentos dipolares de los enlaces no se anulan por la geometría de la molécula, que es piramidal. También se unen mediante fuerzas de dispersión o fuerzas de London.



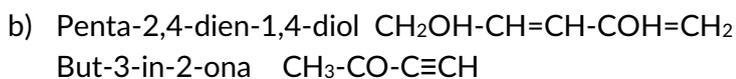
AlCl₃: en este caso la unión se produce por fuerzas de dispersión ya que, aunque tiene enlaces polares, los momentos dipolares se anulan debido a su geometría.

- c) En el caso del N, la hibridación es sp³. Forma enlaces con 3 pares de electrones enlazantes y le queda un par de electrones libres.
El Al presenta una hibridación sp², hibridan un orbital s con dos p y forma 3 enlaces con los 3 pares de electrones enlazantes y no le queda ningún electrón libre.

B.2 Responda las siguientes cuestiones:

- Formule la reacción que permite obtener metilbenceno (tolueno) a partir de clorometano e indique de qué tipo es.
- Formule los siguientes compuestos: penta-2,4-dien-1,4-diol, but-3-in-2-ona y 4-fenil-2-metilpentan-1-ol.
- Nombre y formule dos compuestos, isómeros de función, de fórmula molecular C₃H₆O

Puntuación máxima por apartado: 0'75 puntos apartados a) y b); 0'5 puntos apartado c).



también se puede poner $\text{CH}_3\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$

- c) Isómeros de función con fórmula C_3H_6O pueden ser una cetona, un aldehído, un alcohol o un éter. En estos dos últimos casos con dobles enlaces. Formulo los cuatro, teniendo en cuenta que en el examen solo nos piden 2.

Propanona: $CH_3-CO-CH_3$

Propanal: CH_3-CH_2-COH

Prop-2-en1-ol: $CH_2=CH-CH_2OH$

Etenil metil éter: $CH_2=CH-O-CH_3$

B.3 Responda las siguientes cuestiones:

- a) Ordene por orden creciente de pH las disoluciones acuosas de igual concentración de los siguientes compuestos: HF, NH_3 , HCN y NaCl. Razone la respuesta.

- b) Calcule la concentración de una disolución de ácido acético sabiendo que 75 ml de esta disolución se neutralizan con 100 ml de una disolución de hidróxido de potasio 0'15 M.

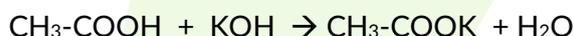
Datos. K_a (HF) = $1'4 \times 10^{-4}$; K_b (NH_3) = $1'8 \times 10^{-5}$; K_a (HCN) = $4'9 \times 10^{-10}$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- a) En principio vemos de los cuatro compuestos hay dos ácidos HF y HCN. De estos dos ácidos el que tiene menor pH es el ácido más fuerte, por tanto el que tiene la K_a mayor; por tanto, si comparamos los datos, vemos que el que tiene mayor K_a es el HF y por esa razón es el que tendrá menor pH. El NH_3 es una base, luego su pH es básico y será muy alto; el más alto de todos porque si vemos NaCl es una sal neutra que procede de un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte (NaOH) también y por tanto en disolución tendrá un pH neutro.

Luego el orden creciente según el pH es: $HF < HCN < NaCl < NH_3$.

- b) Hacemos la reacción de neutralización:



Por la estequiometría de la reacción vemos que 1 mol de ácido se neutraliza con 1 mol de base, luego se alcanzará la neutralización cuando $n_{ác.} = n_{base}$; es decir, cuando los moles del ácido sean los mismos que los moles de la base.

Por tanto: $M_a \cdot V_a = M_b \cdot V_b$ y de ahí, sustituyendo los datos, podemos calcular la molaridad del ácido que nos piden

$$M_{ác} = \frac{M_b \cdot V_b}{V_{ác}} = \frac{0'15 M \cdot 0'1 L}{0'075 L} = 0'2 M$$

B.4 En un recipiente de 1'0 L a 300 ° C se introducen 5'0 g de PCl_5 . La presión final cuando se alcanza el equilibrio $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ es de 2'0 atm.

- Calcule el grado de disociación del PCl_5 .
- Determine la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio
- Calcule K_c y K_p

Datos: $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: P = 31'0; Cl = 35'5

Puntuación máxima por apartado: 0'75 puntos apartados a) y c); 0'5 puntos apartado b)

- a) En primer lugar calculamos los moles de PCl_5 de los que partimos:

$M_m(PCl_5) = 31 + (35'5 \cdot 5) = 208'5 \text{ gr/mol}$

$$n^{\circ} \text{ moles } PCl_5 = \frac{5'0 \text{ g}}{208'5 \text{ mol/g}} = 0'024 \text{ mol}$$

Ahora hacemos la tabla de equilibrio para determinar cuántos de los 0'024 mol de inicio se han disociado.

	PCl ₅ (g)	PCl ₃ (g)	Cl ₂ (g)
	⇌	+	
n ₀	0'024	0	0
n _{eq}	0'024 (1 - α)	0'024α	0'024α

Como no tenemos la K_c, tendremos que calcular el n° de moles totales a partir de la ecuación de los gases ideales, ya que sabemos cuál es la presión total del sistema en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} \rightarrow n_T = \frac{2'0 \text{ atm} \cdot 1'0 \text{ L}}{0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} = 0'042$$

A partir de la reacción sumamos los moles en el equilibrio:

$$n_T = 0'024 (1 - \alpha) + 0'024\alpha + 0'024\alpha = 0'024 + 0'024\alpha$$

$$0'024 + 0'024\alpha = 0'042 \rightarrow \alpha = \frac{0'042 - 0'024}{0'024} = 0'75$$

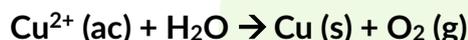
b) Las presiones parciales se calculan a partir de la presión total y las fracciones molares: $P_i = \chi \cdot P_t$

$$P(\text{PCl}_5) = \frac{0'024(1 - 0'75)}{0'042} \cdot 2'0 = 0'28 \text{ atm}$$

$$P(\text{PCl}_3) = P(\text{Cl}_2) = \frac{0'024 \cdot 0'75}{0'042} \cdot 2'0 = 0'86 \text{ atm}$$

c) $K_p = \frac{P(\text{PCl}_3) \cdot P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)} = \frac{0'86^2}{0'28} = 2'6 \text{ atm}$, $K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n} = 2'6 (0'082 \cdot 573) = 0'055 \text{ M}$

B.5 Responda las siguientes cuestiones a partir de la reacción de oxidación-reducción (no ajustada):



- Razone si la reacción se produce de forma espontánea
- Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando en qué electrodo se deposita el cobre y en cuál se desprende oxígeno.
- Determine cuánto cobre se deposita si se hace pasar una corriente de 0'50 amperios a través de 1'0 L de disolución de CuSO₄ 0'2 M durante 4 horas.

Datos E⁰(V): Cu²⁺/Cu = 0'34; O₂/H₂O = 1'23. F = 96485 C. Masas atómicas: Cu = 63'5

Puntuación máxima por apartado: 0'5 puntos apartado a); 0'75 puntos apartados b) y c).

- Para determinar que una reacción sea o no espontánea se debe calcular el potencial de la reacción restando al potencial del cátodo (reducción) el potencial del ánodo (oxidación) y si da positivo, entonces podemos afirmar que la reacción es espontánea.

También debemos tener en cuenta que: $E^0_{\text{cátodo}} > E^0_{\text{ánodo}}$.

En la reacción vemos que se está reduciendo el Cu y oxidando el O, luego:

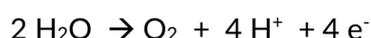
$$E^0_{\text{reacción}} = 0'34 - 1'23 = -0'89 \text{ v} < 0 \text{ y por tanto la reacción no es espontánea.}$$

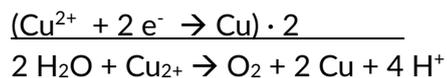
- Semirreacción de oxidación: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$



El oxígeno se desprende en el ánodo y el cobre se deposita en el cátodo.

- Para calcular la cantidad de cobre depositada se ajusta la reacción:





Mediante la ecuación de Faraday calculamos la cantidad de Cu que se está depositando:

$$m \text{ Cu (g)} = \frac{M_{eq} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M_{át} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Siendo: Meq = masa equivalente; Mat = masa atómica; I = intensidad de la corriente (A); t = tiempo (s);
z = nº de electrones transferidos

$$m \text{ Cu (g)} = \frac{M_{át} \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63'5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0'5 \text{A} \cdot 4 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} = 2'4 \text{ gr}$$

