

**NOTA IMPORTANTE**

El examen consta de 10 cuestiones, de las que se ha de contestar un **MÁXIMO DE CINCO** (2 puntos cada una). En el caso de que se responda a un número de preguntas superior, **SÓLO SE CORREGIRÁN LAS CINCO QUE PRIMERO SE HAYAN RESUELTO**.

No firme ni haga marcas en el cuadernillo de respuestas. Lo que se escriba en las dos caras marcadas con "borrador" no se corregirá. La duración del examen es de 75 minutos.

NOTA: Los comentarios entre paréntesis no son necesarios para obtener la máxima puntuación

1. Dada la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$:

I) Indique el nombre y símbolo atómico del elemento al que corresponde. **(0,4 puntos)**

Yodo, o Iodo. Símbolo: I

II) Indique la posición (grupo y periodo) del elemento en la Tabla Periódica. ¿Cómo se suele denominar a ese grupo? **(0,5 puntos)**

5º periodo, grupo 17 (también se acepta VIIA y VIIB). A este grupo se le denomina "halógenos".

III) Explique brevemente si las siguientes configuraciones electrónicas pueden corresponder a algún electrón de un átomo de dicho elemento, en su estado fundamental: **(0,6 puntos)**

a) $(4, 2, -2, +1/2)$: Sí, porque se trata de un electrón 4d

b) $(4, -1, 0, -1/2)$: No, porque esta configuración electrónica es imposible, ya que el número cuántico l no puede tomar valores negativos.

IV) Explique cuál será el estado de oxidación más importante de ese elemento. **(0,5 puntos)**

El estado de oxidación más importante será -1, porque así se completa la capa electrónica (se adquiere configuración electrónica de gas noble)

2. I) Represente las estructuras de Lewis del H_2O y H_2S , y en base a ellas explique la geometría y polaridad de estas moléculas. **(1 punto)**

Ambas moléculas tienen la misma estructura de Lewis: $H-\overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{O}}-H$ $H-\overset{\text{—}}{\underset{\text{—}}{S}}-H$

El átomo central (O o S) está rodeado por 4 pares de electrones, de los que dos son enlazantes y dos son pares solitarios (molécula tipo AB_2E_2). Por tanto, la geometría de ambas moléculas es angular y son polares (los enlaces H-O y H-S son polares y los momentos dipolares no se anulan al no ser la molécula lineal)

II) Explique por qué a temperatura ambiente el H_2O es un líquido y el H_2S es un gas. **(1 punto)**

Ambos son compuestos covalentes moleculares, por lo que sus puntos de fusión y ebullición dependen de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Estas serán por un lado fuerzas de Van der Waals: dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London) y dipolo permanente-dipolo (porque son moléculas polares). Pero en el H_2O , además, las moléculas se unen entre sí mediante enlaces por puente de H, que son muy fuertes, por lo que su punto de ebullición será mayor que el del H_2S . En concreto, el punto de ebullición del agua es de 100°C (es líquida a t.a.), mientras que para el H_2S el p.ebull. es -60°C (es un gas a t.a.)

3. Si una reacción $A + 2 B + C \longrightarrow D + 2 E$ tiene como ecuación de velocidad $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$:

I) Indique cuáles son los órdenes parciales de la reacción, el orden total y las unidades de k. **(0,6 puntos)**

La reacción es de segundo orden en A, primer orden en B y orden 0 en C

El orden total de reacción es 3

Las unidades de k serán $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

II) Explique si hay algún reactivo que se consuma más rápidamente que los otros. **(0,4 puntos)**

El reactivo B se consume al doble de velocidad que A y C

III) Explique cómo variarán la velocidad de reacción (v) y la constante de velocidad (k) si:

a) se duplica la concentración de A. **(0,5 puntos)**

La velocidad de reacción se multiplicará x4, porque la reacción es de segundo orden en A.

La constante de velocidad no se ve afectada por un cambio en la concentración de A

b) la concentración de C se reduce a la mitad. **(0,5 puntos)**

La velocidad de reacción no variará, porque es de orden 0 en C.

La constante de velocidad no variará durante el transcurso de la reacción.

4. En un recipiente a 25°C se encuentra una disolución saturada de PbF_2 en agua, en equilibrio con 1,0 g de PbF_2 (s). Sabiendo que la K_{ps} del PbF_2 a 25°C es $4 \cdot 10^{-18}$:

I) Calcule la concentración de iones Pb^{2+} y F^- en la disolución. **(0,8 puntos)**

Expresamos el equilibrio de solubilidad para el PbF_2 :



Concentraciones ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): s 2s

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = s (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot 10^{-18} \quad \text{Despejando, } s = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Luego la $[\text{Pb}^{2+}]$ será igual a s, es decir, $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y la $[\text{F}^-]$ será 2s, es decir, $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

II) Explique qué ocurrirá con la $[\text{Pb}^{2+}]$ (aumentará, disminuirá o permanecerá constante) si:

a) se extraen del recipiente 0,5 g del precipitado de PbF_2 (s). **(0,4 puntos)**

La $[\text{Pb}^{2+}]$ no variará, porque la cantidad de sólido en equilibrio con la disolución saturada no afecta al equilibrio de solubilidad.

b) se baja la temperatura (la disolución de PbF_2 en agua es un proceso endotérmico). **(0,4 puntos)**

La $[\text{Pb}^{2+}]$ disminuirá, porque el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, al ser endotérmico hacia la derecha (y exotérmico hacia la izquierda).

c) se adiciona al recipiente 1,0 g de NaF, que se disuelve completamente. **(0,4 puntos)**

Como aumentará la concentración de iones F^- en la disolución, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda y la $[\text{Pb}^{2+}]$ disminuirá.



5. Se dispone de una disolución de NaOH de concentración 0,2 M.

I) Calcule el pH de esta disolución. **(0,75 puntos)**

Como se trata de una base fuerte, se halla totalmente disociada en disolución:



Por tanto, la concentración de OH^- será igual a la concentración de NaOH

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (0,2) = 0,7; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,7 = \mathbf{13,3}$$

II) Se utiliza esta disolución de NaOH para valorar 100 mL de una disolución de HClO_4 (un ácido fuerte), de concentración desconocida, encontrándose que se necesitan 62 mL del NaOH (aq) para llegar al punto de equivalencia. Calcule la concentración de la disolución de HClO_4 valorada. **(0,75 puntos)**

Se trata de una valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte:



Como la reacción es mol a mol, se alcanzará el punto de equivalencia cuando se adicionen tantos moles de NaOH como moles hay de HClO_4 : moles (NaOH) = moles (HClO_4)

$$V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = V_{\text{HClO}_4} \cdot M_{\text{HClO}_4}$$

$$62 \cdot 0,2 = 100 \cdot M; \quad \mathbf{0,124 \text{ M}}$$

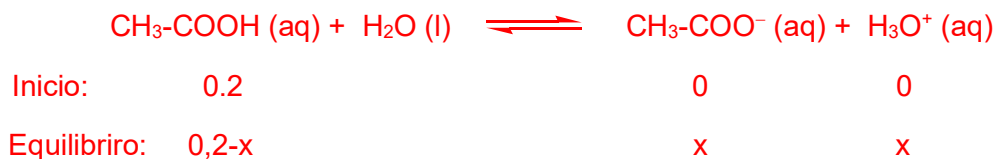
III) Si en la valoración anterior se utiliza como indicador la fenolftaleína, que es incolora en su forma ácida y rosa en su forma básica (intervalo de viraje 8,2-10), indique cómo será el color de la disolución valorada al principio y al final de la valoración. **(0,5 puntos)**

La disolución valorada es la de concentración desconocida, es decir, el HClO_4 . Al principio de la valoración la disolución será incolora, porque el pH es ácido. El final de la valoración se produce tras el cambio de color del indicador. Por tanto, el color será rosa

NOTA: en una valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte, el punto de equivalencia se alcanza cuando el indicador cambia de color. En ese instante el pH ya no es neutro, sino que ha pasado a básico (en el caso de que se valorara un ácido con una base), ya que con una sola gota del agente valorante (NaOH en este caso), se produce un salto de varias unidades de pH y se pasa de pH ácido a básico en la disolución valorada. De ahí que prácticamente pueda usarse cualquier indicador en este tipo de valoraciones, aunque su intervalo de viraje no sea próximo a pH 7. Es decir, aunque en teoría en el punto de equivalencia el pH debería ser 7, en la práctica no lo es, porque ya se ha pasado a pH básico. En cualquier caso, el enunciado pregunta por el pH "al final de la valoración", así que no hay duda sobre que el indicador ha cambiado de color a su forma básica.

6. I) Considere 100 mL de una disolución acuosa de ácido acético, CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) de concentración $c = 0,2$ M. Escriba el equilibrio de disociación de este ácido y calcule el pH de la disolución y el grado de disociación del ácido. **(1,5 puntos)**

Por el bajo valor de K_a vemos que se trata de un ácido débil. Su equilibrio de disociación es:



El valor de x lo podemos obtener de la expresión para K_a :

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

Como se trata de un ácido débil, podemos suponer que $x \ll 0,2$:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2} ; \quad x = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

Luego la concentración de protones es $1,9 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,9 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,72 = \text{pH}}$$

Como la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es igual a $c\alpha$, tenemos que $c\alpha = 1,9 \cdot 10^{-3}$; $0,2\alpha = 1,9 \cdot 10^{-3}$

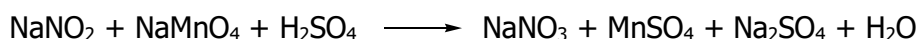
$$\alpha = \mathbf{9,5 \cdot 10^{-3}}$$

- II) Considere ahora 100 mL de una disolución 0,2 M de otro ácido orgánico, el ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$), cuya $K_a = 4,5 \cdot 10^{-5}$. Explique brevemente en cuál de las dos disoluciones el pH será mayor (no es necesario hacer cálculos). **(0,5 puntos)**

La constante de acidez del ácido acrílico es mayor que la del acético, es decir, que el acrílico es un ácido menos débil que el acético. Como las concentraciones iniciales y los volúmenes son iguales, **el pH será mayor** en la disolución del ácido más débil, es decir, **en la disolución de ácido acético**.



7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):



I) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor, y qué cambios se producen en sus números de oxidación. **(0,6 puntos)**

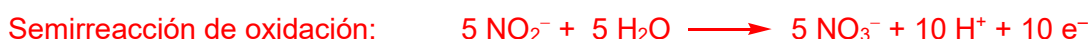
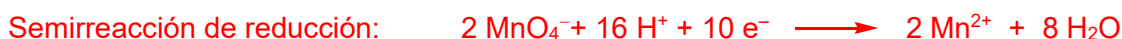
El agente oxidante es el MnO_4^- (o el NaMnO_4), que se reduce a Mn^{2+} . Pasa de Mn(VII) a Mn(II)

El agente reductor es el NO_2^- (el NaNO_2) que se oxida a NO_3^- . Pasa de N(III) a N(V)

II) Ajuste la reacción mediante el método del ion electrón, escribiendo para ello las semirreacciones de oxidación y reducción. **(1,4 puntos)**



Se multiplica la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5:



Se simplifican las moléculas de H_2O y los protones a ambos lados de la reacción:



Ponemos los 6 H^+ en forma de 3 H_2SO_4 , y completamos con los iones que faltan,:



COMPROBAMOS que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



8. Considere los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

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

$$E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$$

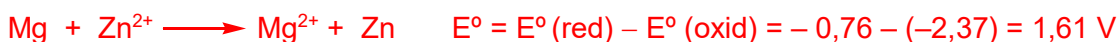
$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

I) Explique qué metal (Pb, Fe, Mg o Zn) es el más reductor. **(0,5 puntos)**

El metal más reductor es el que tiene mayor tendencia a oxidarse, es decir un potencial de reducción menor. Por tanto, será el Mg.

II) Escriba y ajuste la reacción redox que tiene lugar entre el Mg y el Zn^{2+} , y calcule su E° . **(0,5 puntos)**



III) Entre el Pb, Mg y Zn, explique cuál de ellos puede reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} , pero no Fe^{2+} a Fe. **(1 punto)**

Los tres serán capaces de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$, ya que sus potenciales estándar de reducción son negativos. Sin embargo, como el potencial de reducción del semisistema Fe^{2+}/Fe es negativo ($-0,44 \text{ V}$), sólo podrán reducir el Fe^{2+} a Fe los semisistemas cuyos potenciales estándar de reducción sean, en valor absoluto, mayores que $0,44 \text{ V}$. Esta condición la cumplen el Mg y el Zn, pero no el Pb. Luego el Pb es el metal que puede reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , pero no el Fe^{2+} a Fe.

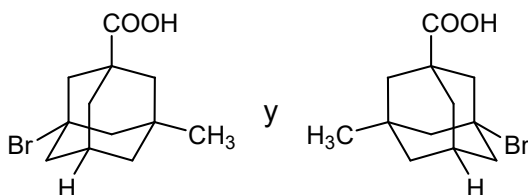
9. I) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes pares de compuestos e indique el tipo y subtipo de isomería que presentan entre sí: (1 punto)

a) *cis*-1,2-diclorociclobutano y *trans*-1,2-diclorociclobutano: Isomería espacial geométrica



b) etil metil éter y propan-2-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ Isomería estructural de función

II) Indique el tipo y subtipo de isomería que presenta el siguiente par de compuestos: (0,2 puntos)



Isomería espacial (o estereoisomería) óptica (son enantiómeros)

III) Indique el tipo de reacción orgánica de que se trata (una sola palabra es suficiente): (0,4 puntos)

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CN} + \text{NaBr} \dots$ Sustitución

b) $\text{CH}_3\text{-CHI-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ Eliminación

IV) Nombre los productos orgánicos que se forman en las dos reacciones anteriores. (0,4 puntos)

a) acetonitrilo b) penten-2-eno o 2-penteno

10. Dado el compuesto $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$:

I) Nómbrelo. (0,2 puntos) Butan-1-ol o 1-butanol

II) Explique si puede presentar algún tipo de isomería espacial (geométrica y/o óptica). (0,4 puntos)

No puede presentar isomería óptica porque no posee carbonos asimétricos (unidos a cuatro sustituyentes diferentes).

No puede presentar isomería geométrica, porque no tiene dobles enlaces ni es un ciclo.

III) Escriba la fórmula semidesarrollada de un isómero estructural de posición, y nómbrelo. (0,4 puntos)

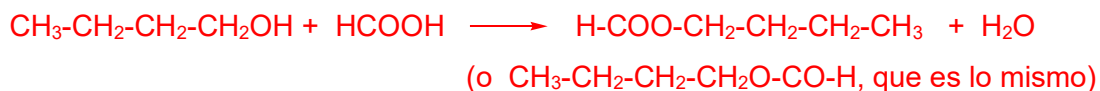
La fórmula molecular es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

El único isómero posible de posición es el butan-2-ol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$, que es el mismo compuesto que $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ (no existe butan-3-ol pues es lo mismo que butan-2-ol)

IV) Escriba las ecuaciones químicas para las siguientes reacciones de este compuesto: (1 punto)

a) Combustión con O_2 . $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$

b) Condensación con HCOOH .



c) Deshidratación. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

d) Sustitución nucleófila por reacción con HBr .

