





1. I) Dados los siguientes conjuntos de números cuánticos (n, l, m, s):

$$(1, 0, -1, +1/2);$$
 $(2, -1, -1, +1/2);$ $(3, 2, -2, -1/2);$ $(4, 3, 2, -1/2);$ $(5, 2, 2, +1/2)$

a) Explique brevemente cuál o cuáles de ellos no son posibles para un electrón en un átomo. (0,4 p)
 No son posibles:

 $(1, 0, -1, +\frac{1}{2})$, porque si I = 0, m sólo puede tomar el valor 0.

 $(2, -1, -1, +\frac{1}{2})$, porque I no puede tomar valores negativos.

b) ¿Cuál de ellos corresponde a un electrón f? (0,25 p)

 $(4, 3, 2, -\frac{1}{2})$, (I = 3 corresponde a un electrón f)

c) ¿Cuántos electrones puede haber en una subcapa f? (0,25 p)

En una subcapa f puede haber 14 electrones (porque hay 7 orbitales f y en cada uno de ellos sólo puede haber dos electrones, con diferentes números cuánticos de spin, para que se cumpla el Principio de Exclusión de Pauli)

d) Escriba la configuración electrónica del Fe (Z = 26) y explique si alguno de los conjuntos de números cuánticos anteriores puede corresponder al electrón diferenciador de este elemento. (**0,6 p**)

Fe: [Ar]4s²3d⁶.

- (3, 2, −2, −½) podría ser un conjunto de números cuánticos para el electrón diferenciador, porque corresponde a un electrón 3d
- II) ¿Qué propiedad periódica describe la tendencia relativa de un átomo para atraer hacia sí los electrones de su enlace con otro átomo? ¿Qué elemento presenta el mayor valor de esta propiedad? (0,5 p)

La electronegatividad. El flúor.







- 2. I) Considere las siguientes sustancias: Ca(s), CaCl₂(s), Cl₂(g) y HCl(g).
 - a) Indique el tipo de enlace predominante entre los átomos de cada una de ellas. (0,6 p)

Ca: enlace metálico

CaCl₂: enlace iónico (porque se enlazan un metal con un no metal).

Cl₂ y HCl: enlace covalente (porque se unen dos no metales, que comparten electrones)

b) ¿Cuál de ellas presentará mayor conductividad, a temperatura ambiente? (0,2 p)

El Ca será el mejor conductor porque es un metal (los electrones pueden moverse a lo largo de la red de iones Ca²⁺).

c) ¿En cuál de ellas las moléculas se encontrarán unidas principalmente por enlaces de Van der Waals del tipo dipolo instantáneo – dipolo inducido? Explique en qué consiste este tipo de enlace. (0,7 p)

Sólo en el Cl₂, que es un compuesto covalente apolar.

Debido al movimiento de los electrones, se generan dipolos instantáneos que actúan sobre otra molécula próxima generando en ella un dipolo inducido. Ambos dipolos interaccionan, generando fuerzas intermoleculares débiles.

II) ¿Qué punto de fusión será menor, el del Cl₂ o el del Br₂? Justifique su respuesta. (0,5 p)

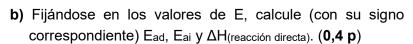
Será menor el pf del Cl₂ (–101 °C) que el del Br₂ (–7.2 °C), porque las fuerzas de London (enlaces de Van der Waals dipolo instantáneo-dipolo inducido) aumentan al aumentar el tamaño de las moléculas apolares, debido a que la nube electrónica es más grande y, por tanto, más polarizable.



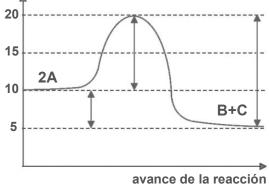




- 3. El siguiente diagrama entálpico corresponde a la reacción 2A B+C:
 - a) Copie el diagrama en la hoja de respuestas e indique si las flechas corresponden a E_{ad} (E_a de la reacción directa), E_{ai} (reacción inversa) o ΔH. (0,3 p)

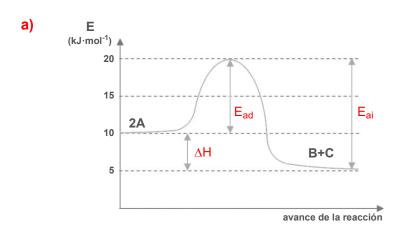


- c) ¿Cuál será la energía del estado de transición (complejo activado)? (0,25 p)
- d) Escriba la expresión general de $\Delta H_{(reacción directa)}$ en función de E_{ad} y E_{ai} , y compruebe que se cumple. (0,3 p)
- e) Explique si la reacción directa es endotérmica o exotérmica. (0,25 p)



E (kJ·mol⁻¹)

f) Explique si la adición de un catalizador afectaría a la velocidad de la reacción y a ΔH. (0,5 p)



- **b)** $E_{ad} = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{ai} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H(\text{reacción directa}) = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c) E (estado de transición) = 20 kJ·mol⁻¹
- **d)** $\Delta H = E_{ad} E_{ai} = 10 15 = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e) La reacción directa es exotérmica, porque la energía de los productos es menor que la de los reactivos (ΔH es negativo)
- **f)** La adición de un catalizador afectaría a la velocidad de reacción (aumentándola), pero no a ΔH, porque el catalizador no afecta a los parámetros termodinámicos (ya que no modifica el estado inicial o final de la reacción), sino sólo a los parámetros cinéticos (modifica el mecanismo de la reacción)







4. Se introduce 1 mol de NH₄HS(s) en un matraz de 1 L que contiene únicamente NH₃(g) con una presión de 0,95 atm, estableciéndose el siguiente equilibrio:

$$NH_4HS(s) \implies NH_3(g) + SH_2(g)$$
 $K_p = 0.108 \text{ a } 25^{\circ}C$

a) ¿Cuál será la presión total (Ptotal) en el matraz cuando se alcance el equilibrio, a 25°C? (1,25 p)

Como el NH₄HS es un sólido, no interviene en la expresión de la constante de equilibrio ni en los cálculos de equilibrio:

$$K_p = P_{NH3} P_{SH2}$$
.

(La adición de un sólido no afecta al equilibrio, pero en este caso inicialmente no había un equilibrio, sino un único compuesto, el NH₃(g). Al adicionar el NH₄HS (s), éste empieza a descomponer y se evoluciona hacia un equilibrio, que se verá influenciado por la cantidad de NH₃(g) que ya estaba presente)

Como inicialmente no hay nada de SH₂, una vez introducido el NH₄HS (s) la reacción evolucionará hacia la derecha, para que se forme algo de SH₂:

$$NH_4HS(s)$$
 \longrightarrow $NH_3(g) + SH_2(g)$
Inicio (atm) 0.95 0
Equilibrio (atm): $0.95 + x$ x

Como K_p = P_{NH3} P_{SH2}, 0.108 = (0.95+x)x; 0.108 = 0.95x + x²; , x²+0.95x-0.108 = 0
$$x = \frac{-0.95 \pm \sqrt{(0.95^2 + 4 \cdot 0.108)}}{2} = \frac{-0.95 \pm \sqrt{1.3345}}{2} = \frac{-0.95 \pm 1.155}{2}$$

Hay dos soluciones x = -1.05 y x = 0.103, de las cuales la correcta será la positiva (porque el signo de x ya se ha tenido en cuenta al establecer que la reacción irá hacia la derecha).

Por tanto, en el equilibrio, P_{NH3} = 1.053 atm y P_{SH2} = 0.105 atm, siendo la P_{total} la suma de las dos, es decir, 1.158 atm.

- b) ¿Cuál será dicha Ptotal, si inicialmente se introducen 2 moles de NH4HS (s), en vez de 1 mol? (0,25 p)
 - La P_T será la misma, porque la cantidad de NH₄HS (s) no afecta al equilibrio (siempre que haya suficiente cantidad como para alcanzar el equilibrio, como es el caso aquí)
- c) ¿Cuál es el valor de Kc para el equilibrio anterior, a 25°C? (0,5 p) Datos: R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$
 0.108 = $K_c \cdot (0.082 \cdot 298)^2$ $K_c = 1.81 \cdot 10^{-4}$







5. I) Calcule el pH de una disolución de HCl que contiene 3,65 g del ácido por litro de disolución, así como el pH de una disolución de Ca(OH)₂ que contiene 7,41 g de la base por litro de disolución. (**1,0 p**)

El peso molecular del HCl es 36.5 g·mol⁻¹, luego la disolución de HCl será 0.1 M

El peso molecular del Ca(OH)₂ es 74.1 g·mol⁻¹, luego la disolución de Ca(OH)₂ es también 0.1 M

Como se trata de un ácido y una base fuerte, ambos estarán totalmente ionizados:

HCl (aq) + H₂O
$$\longrightarrow$$
 Cl⁻ (aq) + H₃O⁺ (aq)
La [H₃O⁺] será de 0.1 M, luego pH = $-\log [H_3O^+] = 1$; **pH =1**
Ca(OH)₂ (aq) \longrightarrow Ca²⁺ (aq) + 2 OH⁻ (aq)
La [OH⁻] será el doble que la [Ca(OH)₂], es decir, 0.2 M
luego pOH = $-\log [OH^-] = -\log 0.2 = 0.7$, pH = 14 $-$ pOH = 13.3; **pH = 13.3**

II) Calcule el pH resultante si se mezcla 1 L de una disolución de HCl 0,1 M con 1 L de una disolución de Ca(OH)₂ 0,1 M (suponga que los volúmenes son aditivos). (1,0 p)

Al mezclar las dos disoluciones, se produce una reacción de neutralización:

$$Ca(OH)_2 (aq) + 2 HCI (aq) \longrightarrow CaCI_2 (aq) + 2 H_2O (I)$$

Si mezclo 1L de cada disolución tendré 0.1 moles de HCl y 0.1 moles de Ca(OH)2.

Como la reacción es 1:2, sólo podrán reaccionar 0.05 moles de Ca(OH)₂ con 0.1 moles de HCl. Por tanto, sobrarán 0.05 moles de Ca(OH)₂ en un volumen de 2 L, y la [Ca(OH)₂] será 0.025 M.

Ese Ca(OH)₂ estará también totalmente ionizado:

Ca(OH)₂ (aq)
$$\longrightarrow$$
 Ca²⁺ (aq) + 2 OH⁻ (aq)
generando una [OH⁻] que será el doble de la [Ca(OH)₂], es decir, 0.05 M
Por tanto, pOH = $-\log$ [OH⁻] = $-\log$ 0.05 = 1,3; pH = 14 $-$ pOH = 12.7; **pH = 12.7**

(El CaCl₂ no contribuye al pH porque es una sal procedente de un ácido fuerte y de una base fuerte y, por tanto, no se hidroliza)

Datos: Masas atómicas: H = 1; Cl = 35,5; Ca = 40,1; $O = 16 (g \cdot mol^{-1})$







6. Se dispone de disoluciones 1 M de las siguientes sustancias: NaCl, CH₃COOH, CH₃COONa, NH₃ y NH₄Cl. Razone si dichas disoluciones serán ácidas, básicas o neutras, y ordénelas en orden creciente de su pH, justificando su respuesta (no es necesario calcular los valores de pH). (**2,0 p**)

Datos: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

- La disolución de NaCl será neutra.
- Las de CH₃COOH y NH₄Cl serán ácidas (el NH₄⁺ es un catión ácido).
- Las de NH₃ y CH₃COONa serán básicas (el CH₃COO⁻ es un anión básico).

Para ordenarlas, hay que comparar la acidez del CH₃COOH con la del NH₄⁺ y la basicidad del NH₃ con la del CH₃COO⁻

La constantes $K_a(NH_4^+)$ y $K_b(CH_3COO^-)$ pueden obtenerse a partir de $K_b(NH_3)$ y $K_a(CH_3COOH)$, con el producto iónico del agua ($K_w = K_a \cdot K_b$), resultando que $K_a(NH_4^+) = K_b(CH_3COO^-) = 5.6 \cdot 10^{-10}$

Por tanto, el CH₃COOH es más ácido que el NH₄⁺ y el NH₃ es más básico que el CH₃COO⁻.

Y el orden, en orden creciente de pH es: CH₃COOH < NH₄Cl < NaCl < CH₃COONa < NH₃

Más detallado:

El **NaCl** es una sal que estará completamente disociada: NaCl (aq) — Na⁺ (aq) + Cl⁻ (aq)

Como sus iones provienen de una base fuerte (NaOH) y un ácido fuerte (HCl), no sufrirán hidrólisis, y el pH será neutro (pH = 7)

El CH₃COOH es un ácido débil (K_a ·= 1.8· 10⁻⁵).

El **NH₄Cl** es una sal que estará completamente disociada: NH₄Cl (aq) → NH₄⁺ (aq) + Cl⁻ (aq)

El Cl⁻ no sufre hidrólisis, pero el NH₄⁺ sí, pues proviene de una base débil (el NH₃):

$$NH_4^+$$
 (aq) + H_2O \longrightarrow NH_3 (aq) + H_3O^+ (aq) Se genera un medio ácido.

K_a(NH₄⁺) puede calcularse a partir de la K_b(NH₃) y el producto iónico del agua:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$
; $1 \cdot 10^{-14} = K_a \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}$, $K_a = 5.6 \cdot 10^{-10}$

Como $K_a(NH_4^+) < K_a(CH_3COOH)$, el NH_4^+ es un ácido más débil (pH mayor).

El NH₃ es una base débil ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

El CH₃COONa es una sal: CH₃COONa (aq) → CH₃COO⁻ (aq) + Na⁺ (aq)

El Na⁺ no sufre hidrólisis, pero el CH₃COO⁻ sí, pues proviene de un ácido débil (el CH₃COOH):

 CH_3COO^- (aq) + H_2O \longrightarrow CH_3COOH (aq) + OH^- (aq) Se genera un medio básico.

K₀(CH₃COO⁻) puede calcularse a partir de K₂(CH₃COOH) y el producto iónico del agua:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$
; $1 \cdot 10^{-14} = \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot K_b \cdot$, $K_b = 5.6 \cdot 10^{-10}$

Como $K_b(CH_3COO^-) < K_b(NH_3)$, el CH_3COO^- es una base más débil (pH menor).

Por tanto, el orden según su pH es: CH₃COOH < NH₄CI < NaCI < CH₃COONa < NH₃







7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción: H₂S + H₂SO₃ ----> S + H₂O

a) Explique cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. ¿Cuál de ellos cede electrones? (0,5 p)

El agente oxidante es el SO_3^{2-} (o el H_2SO_3) que gana electrones y se reduce de S(IV) a S(0).

El agente reductor es el S^{2-} (o el H_2S) que cede electrones y se oxida a S(0).

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón. (1,5 p)

Semirreacción de reducción: $SO_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \longrightarrow S + 3 H_2O$

Semirreacción de oxidación: S²⁻ → S + 2 e⁻

Para igualar el número de e⁻ intercambiados, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2:

Semirreacción de reducción: $SO_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \longrightarrow S + 3 H_2O$

Semirreacción de oxidación: $2 S^{2-} \longrightarrow 2 S + 4 e^{-}$

Sumamos las dos semirreacciones: $SO_3^{2-} + 6 H^+ + 2 S^2 \longrightarrow 3 S + 3 H_2O$

Ponemos en forma molecular: $H_2SO_3 + 2 H_2S \longrightarrow 3 S + 3 H_2O$

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

H: 6; S: 3; O: 3,







- 8. La electrolisis de una disolución acuosa de BiCl₃ origina Bi(s) y Cl₂(g).
 - a) Escriba las semirreacciones que están teniendo lugar en el ánodo y en el cátodo, indicando si se trata de una oxidación o de una reducción, así como la reacción global del proceso. (0,5 p)

Ánodo (oxidación): $2 \text{ Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$

Cátodo (reducción): Bi3+ + 3 e- -- Bi

Reacción global: 6 Cl⁻ + 2 Bi³⁺ \longrightarrow 3 Cl₂ + 2 Bi

Que también se puede escribir: 2 BiCl₃ --- 3 Cl₂ + 2 Bi

b) Calcule la masa de Bi(s) y el volumen de Cl₂(g) (medido a 25°C y 1 atm) obtenidos al cabo de 1.5 h de electrolisis, si la corriente aplicada es de 2 A. (**1,5 p**)

Datos: $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; masas atómicas: CI = 35.5; $BI = 209 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1)}$

Según la Ley de Faraday:

$$m = \frac{M_{Bi} \cdot I \cdot t \cdot}{3 \cdot F}$$

Sustituyendo por los valores correspondientes (t tiene que darse en segundos):

$$m = \frac{209 \cdot 2 \cdot 5400}{3 \cdot 96500} = 7.8 \ g \ de \ Bi$$

Para el Cl₂ podemos calcular también la masa:

$$m = \frac{M_{Cl2} \cdot I \cdot t}{2 \cdot F}$$

$$m = \frac{71 \cdot 2 \cdot 5400}{2 \cdot 96500} = 3.97 \ g \ de \ Cl_2$$

Y a partir de ella calcular los moles de Cl₂ (Pm = 71 g·mol⁻¹): 0.056 moles

Para saber el V que ocupa el Cl₂ utilizamos la ecuación de los gases ideales:

 $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $1 \cdot V = 0.056 \cdot 0.082 \cdot 298$; V = 1.37 L







9. I) Formule o nombre los siguientes compuestos: (1,0 p)

a) 4-metilhex-2-ino

CH₃-C≡C-CH(CH₃)-CH₂-CH₃

b) *p*-bromofenol:

c) isobutilamina

CH₃-CH(CH₃)-CH₂-NH₂

d) CH₃-CH₂-CH₂-CHO

butanal / butiraldehído / aldehído butílico

e) CH₃-CH₂-CH₂-COO-CH₂-CH₃

pentanoato de etilo

II) Complete las siguientes reacciones orgánicas con todos los productos mayoritarios esperados: (0,6 p)

a) Condensación:

$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCO-O-CH_3 + H_2O$$

b) Adición:

III) Indique el tipo de reacción orgánica que ha tenido lugar (una sola palabra es suficiente): (0,4 p)

a)
$$CH_3$$
- CH_2 - $COOH$ $\xrightarrow{1) LiAlH_4, \text{ éter}}$ CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 -

b) 2 CH₃OH
$$\xrightarrow{\text{H}^+ (cat.)}$$
 CH₃-O-CH₃ + H₂O Condensación







10. I) Formule o nombre los siguientes compuestos: (0,4 p)

- **b)** CH₂=CHClcloruro de vinilo, cloroeteno, cloroetileno
- **II)** Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes pares de compuestos orgánicos e indique el tipo y subtipo de isomería que presentan entre sí: (0,8 p)
 - a) propanal y acetona

CH₃-CH₂-CHO y CH₃-CO-CH₃

Isomería <u>estructural</u> (o constitucional) de <u>función</u> (porque el grupo funcional cambia de aldehído a cetona)

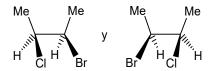
b) pent-1-ino y penta-1,3-dieno

Isomería <u>estructural</u> (o constitucional) de <u>función</u> (porque el grupo funcional cambia de alqueno a alquino)

III) Explique si el compuesto CH₃-CH(NH₂)-CH=CH₂ puede presentar algún tipo de isomería espacial (geométrica, óptica, ambos tipos o ninguno). **(0,4 p)**

No puede presentar isomería geométrica porque uno de los carbonos del doble enlace está unido a dos sustituyentes iguales (dos hidrógenos), pero sí puede presentar isomería óptica porque tiene un carbono quiral (con cuatro sustituyentes distintos)

IV) Indique el tipo y subtipo de isomería que presenta el siguiente par de compuestos: (0,4 p)



Presentan isomería <u>espacial</u> <u>óptica</u> (son enantiómeros), (porque son imágenes especulares no superponibles, debido a la presencia de dos carbonos quirales).