

BLOQUE A: Formulación

- (A1) a) selenuro de hidrógeno H_2Se
 b) óxido de estaño (IV) SnO_2
 c) pentan-2-ona $CH_3CH_2CH_2COCH_3$
 d) $HClO_4$ ácido perclórico
 e) $CaCO_3$ carbonato de calcio
 f) $CH_2OHCH(CH_3)_2$ 2-metilpropan-1-ol
- (A2) a) hexafluoruro de azufre SF_6
 b) hidrogenofosfato de potasio K_2HPO_4
 c) hexan-2-amina $CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH}CH_3$
 d) $HBrO$ ácido hipobromoso
 e) TiO_2 dióxido de titanio
 f) $CH_2=CHCH_2CONH_2$ but-3-enamida

BLOQUE B: Cuestiones

- (B1) Indique para el isótopo $^{65}_{30}Zn$: a) el número de protones, electrones y neutrones.
 b) un conjunto posible de números cuánticos para un electrón diferenciador.
 c) El ion más estable que puede formar.
- (B2) El nº atómico Z es el número protones del núcleo de los átomos de un elemento, y determina la identidad química del elemento. Para átomos neutros, también es el nº electrones. El nº másico A es el número total de protones + neutrones del núcleo de los átomos y junto con Z determina la identidad química de un isótopo.
 $Z=30, A=65$. Por tanto este isótopo tiene: 30 protones, 30 electrones, $60-30=30$ neutrones.
- (B3) El electrón diferenciador es el de mayor energía del átomo, porque generalmente diferencia la configuración electrónica del elemento respecto al precedente en la Tabla Periódica. (*salvo excepciones)
 El elemento $Z=29$ es el cobre, y su configuración es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ (*Excepción)
 El elemento $Z=30$ es el zinc y su configuración es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$.
 Por tanto el electrón diferenciador es el 2º electrón del orbital 4s (*Excepcionalmente)
 Los números cuánticos describen el estado energético del electrón en el átomo.
 $n = n^\circ$ principal \rightarrow designa la capa o nivel de energía. Toma valores: $n=1, 2, \dots, 7$.
 $l = n^\circ$ secundario \rightarrow designa la subcapa o subnivel: $l=0(s), l=1(p), l=2(d), l=3(f)$.
 Toma valores: $0, \dots, n-1$.
 $m = n^\circ$ magnético \rightarrow designa al orbital, y toma valores $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$.
 $s = n^\circ$ de spin \rightarrow designa al electrón, y toma valores $s = \pm 1/2$.
 Para el electrón diferenciador en el 4s: $(4, 0, 0, -1/2)$.
 O bien, si consideramos el último electrón $3d$: $(3, 2, 2, -1/2)$

© Generalmente el ion más estable de un elemento es el que tenga configuración de gas noble. Pero cuando un elemento de transición completa la subcapa d, esta se mueve más interna que el orbital s, y deja de formar parte de la capa de valencia. Por tanto, el ion más estable del Zn es: $Zn^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10}$.

32) Responde si las siguientes afirmaciones son V/F:

a) La primera energía de ionización del Mg es menor que la del Na.

La EI es el trabajo mínimo necesario para extraer un electrón de un átomo neutro, aislado, en estado gaseoso y fundamental de un elemento: $A(g) + EI \rightarrow A^+(g) + 1e^-$

Entre elementos del mismo grupo de la Tabla, la EI disminuye con Z, porque aumenta el nº de capas. Entre elementos del mismo periodo, la EI aumenta con Z, porque aumenta la carga nuclear efectiva.

Mg (Z=12) y Na (Z=11) son elementos del mismo periodo, así que tiene mayor EI el de mayor Z, que es el Mg: EI: Na < Mg. FALSO.

b) El B^{3+} tiene radio iónico mayor que el Be^{2+} .

El radio iónico depende de la atracción nuclear (proporcional a Z) y de la repulsión interelectrónica (proporcional al nº electrones).

B (Z=5): $1s^2 2s^2 2p^1 \rightarrow B^{3+}: 1s^2 \rightarrow$ 5 protones, 2 electrones.

Be (Z=4): $1s^2 2s^2 \rightarrow Be^{2+}: 1s^2 \rightarrow$ 4 protones, 2 electrones.

Como son especies isoelectrónicas (mismo nº electrones), tienen similar repulsión interelectrónica; pero el de mayor carga nuclear Z tiene mayor atracción nuclear y por tanto menor radio: R.I: $Be^{2+} < B^{3+}$. FALSO.

c) Los elementos del grupo 17 (halógenos) tienen poca tendencia a ganar e⁻.

La tendencia a ganar e⁻ puede cuantificarse mediante la afinidad electrónica, que es la energía desprendida al ganar un electrón un átomo neutro, aislado, en estado gaseoso y fundamental: $A(g) + 1e^- \rightarrow A^-(g) + AE$.

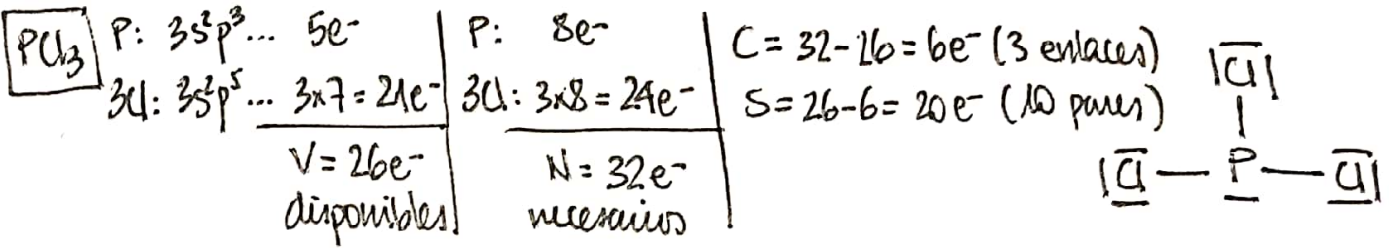
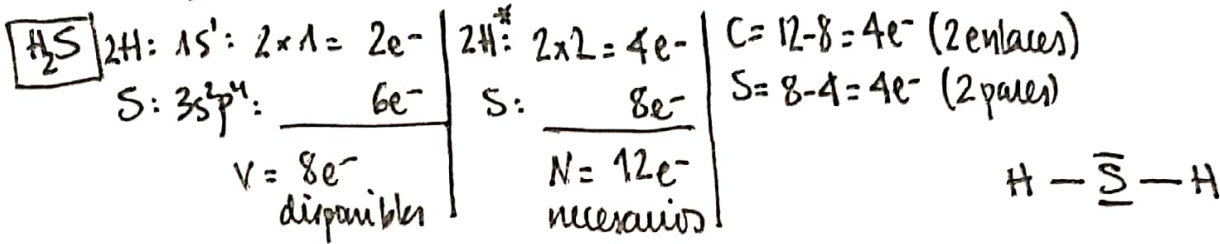
Entre elementos del mismo grupo, la AE disminuye con Z, porque aumenta el nº capas. y entre elementos del mismo periodo la AE aumenta con Z porque aumenta la carga nuclear efectiva.

Los elementos del grupo 17 son los elementos no-metálicos de mayor Z en cada periodo, por tanto tienen alta AE y alta tendencia a ganar electrones. FALSO.

B3) Dadas las especies químicas H_2S y PCl_3 :

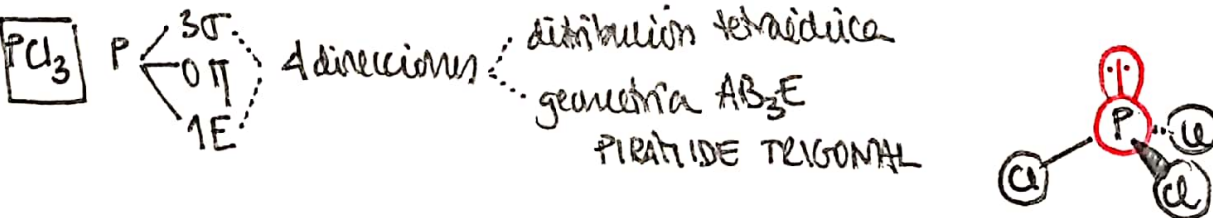
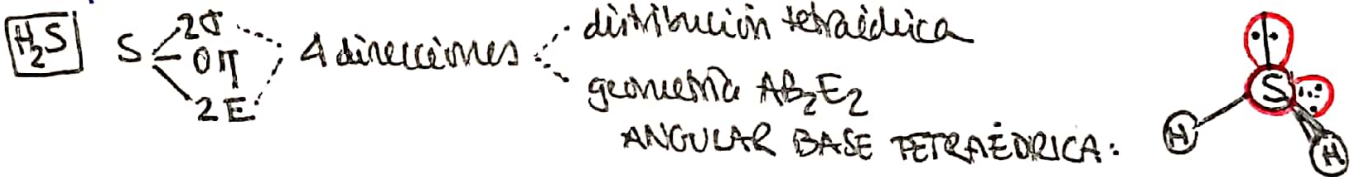
a) represente las estructuras de Lewis de cada molécula.

La estructura de Lewis indica cuántos electrones se comparten y cuántos no al formarse una molécula.

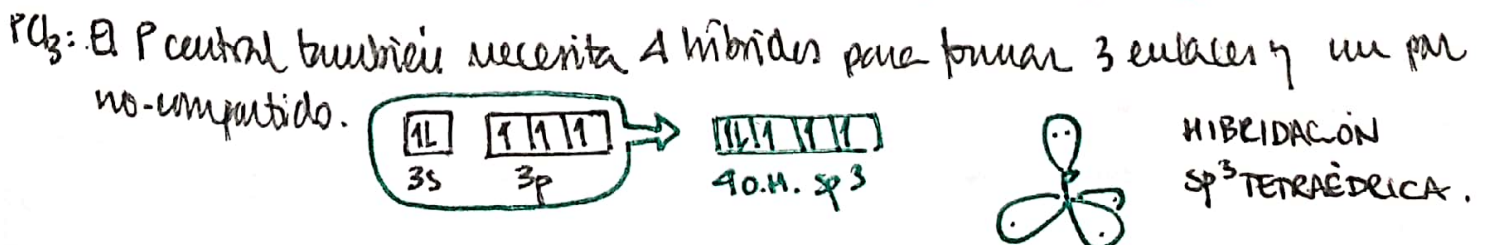
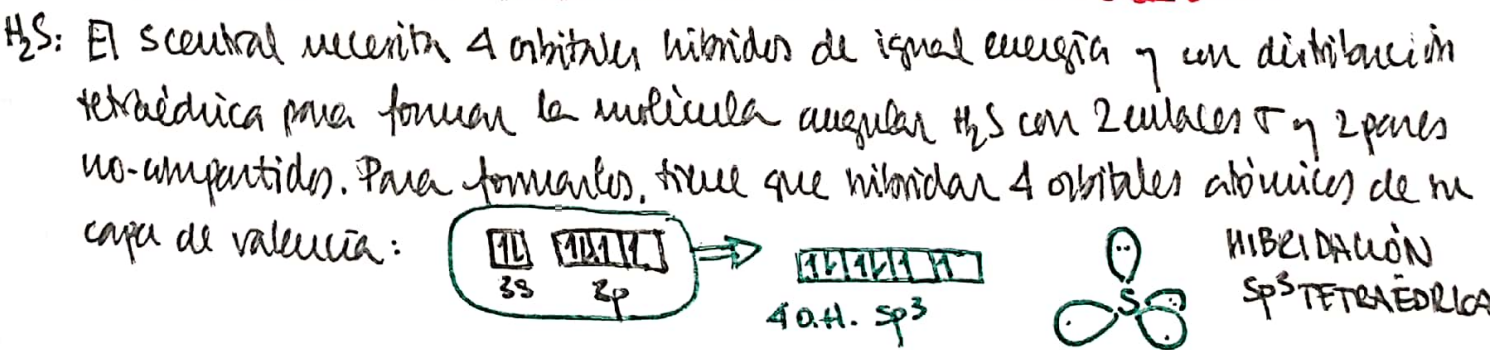


b) justifique la geometría de cada molécula según la TRPECV.

La geometría molecular más estable para una molécula es aquella en que los enlaces y pares no-compartidos del átomo central se orientan lo más alejados posibles, para minimizar la repulsión eléctrica entre ellos.



c) indique la hibridación que presenta el átomo central de cada una



B4) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones.

a) El par $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ es un par conjugado ácido-base.

Según la teoría de Brønsted-Lowry los ácidos y bases se relacionan por el intercambio de un protón, siendo el ácido la especie que dona el H^+ y la base la que lo acepta. Un par conjugado lo forman la forma protonada y desprotonada de un ácido y una base.

H_3O^+ y OH^- NO SON UN PAR CONJUGADO. Lo forman $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ o bien $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. FALSO.

b) Al diluir con agua una disolución acuosa de un ácido fuerte no se modifica el valor del pH.

Un ácido fuerte es aquel que en disolución está disociado completamente.

Al diluir la disolución de ácido fuerte con agua no varía el grado de disociación, que seguirá siendo completa ($\alpha=1$), pero el pH se hará menos ácido, porque la concentración de H_3O^+ varía. FALSO.

c) El pH neutro de una disolución acuosa de NaCl no se modifica al adicionar KCl.

Las disoluciones acuosas de sales contienen un ion positivo que es el ácido conjugado de una base, y un ion negativo que es la base conjugada de un ácido. Para todos los pares conjugados ácido-base se cumple que $K_a \cdot K_b = K_w$, por tanto cuanto más fuerte uno de los miembros del par, más débil es el otro.

El NaCl forma disoluciones neutras porque es una sal de ácido fuerte y base fuerte.

El KCl también, por eso no modifica el pH de las disoluciones. VERDADERO.

B5) La notación correspondiente a la pila Daniell es: $\text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+}(aq, 1M) || \text{Cu}^{2+}(aq, 1M) | \text{Cu}(s)$

$\Delta E^\circ = 1,10V$. a) Escriba la semirreacción que ocurre en el ánodo.

b) Sabiendo que el potencial estándar de reducción del electrodo $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ es $+0,34V$, determine el potencial estándar del electrodo $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$.

c) Razona si al cambiar el electrodo de zinc por uno de plomo aumenta o disminuye el potencial de la pila. DATO: $E^\circ \text{Pb}^{2+}|\text{Pb} = -0,13V$.

Ⓐ La semirreacción del ánodo es la oxidación del primer par redox que se indica en la notación.



Ⓑ La diferencia de potencial de una pila es $\Delta E^\circ = E^\circ \text{cátodo} - E^\circ \text{ánodo}$.

Substituyendo: $1,10 = 0,34 - E^\circ \text{ánodo} \rightarrow E^\circ \text{ánodo} = 0,34 - 1,10 = \boxed{-0,76V}$

© El potencial de la pila es mayor cuanto más diferentes sean los potenciales de reducción de los electrodos. Si el potencial de reducción del ánodo es mayor, la diferencia de potencial se hace menor. El voltaje disminuirá al cambiar el ánodo de cinc por el de plomo.

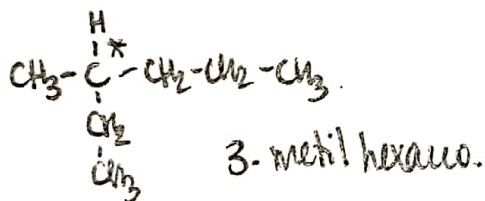
$$\Delta E^\circ = 0.34 - (-0.13) = 0.34 + 0.13 = \boxed{0.47V} \text{ efectivamente, menor.}$$

86) Escriba dos compuestos isómeros de fórmula molecular $C_4H_{10}O$.
 Son isómeros los compuestos orgánicos con la misma fórmula molecular y diferente estructura.

CH_3CH_2OH (etanol) y CH_3OCH_3 (dimetileter) son isómeros; en particular, isómeros de función, que presentan igual fórmula molecular y diferente grupo funcional.

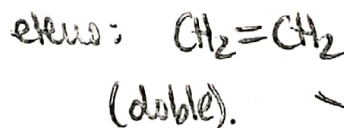
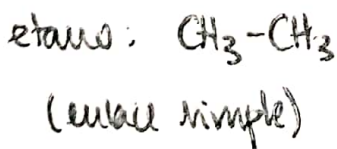
b) Formule el alcano con menor número de átomos de carbono que presente isomería óptica.

Presentan isomería óptica los compuestos orgánicos con un carbono asimétrico (un C con 4 sustituyentes diferentes en sus 4 valencias), que permiten diferente orientación espacial alrededor del carbono asimétrico.



c) Considerando las moléculas de etano (C_2H_6) y eteno (C_2H_4) justifique cuál de ellas tiene el enlace carbono-carbono de menor longitud.

La longitud del enlace carbono-carbono es mayor cuanto menor es el orden de enlace (simple > doble > triple), ya que así aumenta la proporción del carácter s de los orbitales híbridos de los C implicados.

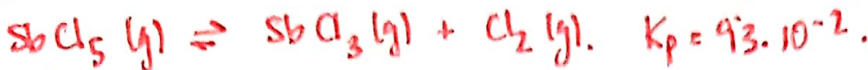


→ MAYOR ORDEN ENLACE → MENOR LONGITUD.

BLOQUE C: Problemas.

$190 + 273 = 463 \text{ K.}$
 $^{\circ}\text{C}$

(1) El SbCl_5 se descompone en un 68% @ 190°C de acuerdo con:



$P_0 \quad P_0$
 $\Delta P \quad -0.068P_0 \quad +0.068P_0 \quad +0.068P_0$
 $P_{\text{eq}} \quad P_0 - 0.068P_0 = 0.932P_0$

Se introduce una cantidad SbCl_5 en un recipiente de $V = 0.5 \text{ L}$ y se calienta a 190°C .

- a) masa en gramos de SbCl_5 inicial?
- b) presiones parciales de cada especie y P_{total} en el equilibrio. $\text{Sb} = 121.8; \text{Cl} = 35.5$.

Es un equilibrio homogéneo de disociación en estado gaseoso.

No nos indican la cantidad inicial, pero sabemos K_p y sabemos $\alpha = 0.068$

Condición de equilibrio: $K_p = \frac{P_{\text{SbCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SbCl}_5}} = \frac{0.068^2 P_0^2}{0.932 P_0} ; 93 \cdot 10^{-2} = 0.00496 P_0$

$P_0 = 18.75 \text{ atm.}$

Los moles iniciales serían: $n_0 = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{18.75 \cdot 0.5}{0.082 \cdot 463} = 0.247 \text{ mol} \cdot \frac{299.3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \boxed{73.9 \text{ g SbCl}_5}$

PM $\left\{ \begin{array}{l} 121.8 \\ 177.5 \\ \hline 299.3 \text{ g/mol} \end{array} \right.$

(b) $P_{\text{SbCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0.068 \cdot 18.75 = \boxed{1.28 \text{ atm}}$

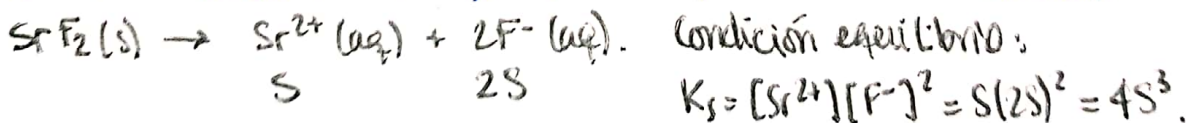
$P_{\text{SbCl}_5} = 0.932 \cdot 18.75 = \boxed{17.48 \text{ atm}}$

$P_{\text{total}} \approx \boxed{20 \text{ atm}}$

(2) Si se sabe que en 200 ml de disolución saturada de SrF_2 hay disueltos 14.6 mg de la sal, calcule el producto de solubilidad.

b) Determinar si se forma un precipitado de PbI_2 al mezclar 50 ml de $\text{KI} \cdot 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ con 30 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. DATOS: $K_s(\text{PbI}_2) = 7.9 \cdot 10^{-9}$. $\text{Sr} = 87.6$. $\text{F} = 19$.

(a) La solubilidad es la concentración máxima que un soluto puede alcanzar en un disolvente dado, a una temperatura dada. El producto de solubilidad es la constante del correspondiente equilibrio de disociación.

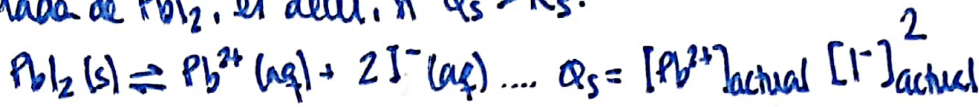


$S = \frac{14.6 \text{ mg}}{0.2 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{125.6 \text{ g}} = \boxed{5.81 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$
 es la solubilidad

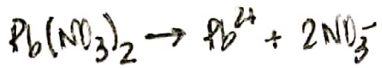
PM $\left\{ \begin{array}{l} 87.6 \\ 38 \\ \hline 125.6 \text{ g/mol} \end{array} \right.$

$$K_s = 4 \cdot (5'81 \cdot 10^{-4})^3 = \boxed{7'85 \cdot 10^{-10}}$$

⑥ Se formará el precipitado si tras la mezcla la disolución resultante está sobresaturada de PbI_2 , es decir, si $Q_s > K_s$.



$$0'05L \cdot 1'2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol KI}}{L} \frac{1 \text{ mol } I^{-}}{1 \text{ mol KI}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol } I^{-} \dots [I^{-}]_{actual} = \frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0'08L} = \boxed{7'5 \cdot 10^{-4} M}$$



$$0'03L \cdot 3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } Pb(NO_3)_2}{L} \frac{1 \text{ mol } Pb^{2+}}{1 \text{ mol } Pb(NO_3)_2} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol } Pb^{2+} \dots [Pb^{2+}]_{actual} = \frac{9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0'08L} = \boxed{1'125 \cdot 10^{-3} M}$$

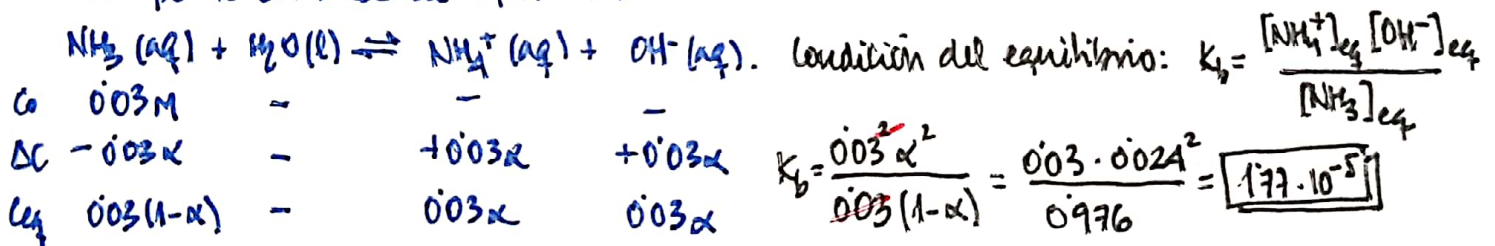
$$Q_s = [Pb^{2+}]_{act} [I^{-}]_{act}^2 = 6'33 \cdot 10^{-10} < K_s = 7'9 \cdot 10^{-9}$$

La disolución está subsaturada. No se forma precipitado.

⑦ En una disolución acuosa 0'03M de amoníaco (NH_3) éste se encuentra disociado en 2'4%. Basándose en la reacción química correspondiente, calcule:

- el pH de la disolución y el valor de la constante de basicidad del amoníaco.
- la molaridad que debe tener una disolución de NH_3 para que su pH sea 11.

⑧ El NH_3 es una base débil, es decir: en disolución se disocia soltanto parcialmente, o reversiblemente: no todas las moléculas se encuentran disociadas, sólo que se establece un equilibrio:

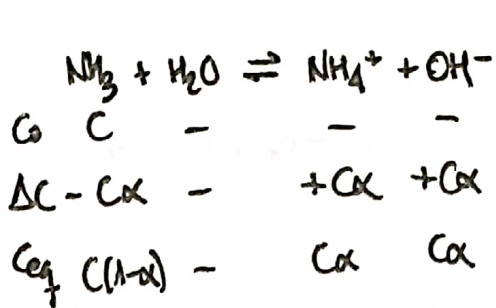


La K_b de una base es la constante K_c del equilibrio de disociación básica, y es una medida de su fuerza como base. $K_b = 1'77 \cdot 10^{-5}$ para el NH_3 en agua.

$$[OH^{-}]_{eq} = 0'03 \cdot 0'024 = 7'2 \cdot 10^{-4} M; \quad pOH = 3'14; \quad pH = 14 - 3'14 = \boxed{10'86}$$

⑨ El pH es una escala logarítmica para medir la acidez o basicidad de las disoluciones. Para que una disolución de NH_3 tenga pH 11: $pOH = 14 - 11 = 3$, $[OH^{-}] = 10^{-3} M$.

Planteamos el equilibrio para saber a qué concentración inicial de NH_3 se obtiene esta concentración $[OH^{-}] = 10^{-3} M$:



$$K_b = \frac{C\alpha^2}{C(1-\alpha)} \dots \text{aquí } [\text{OH}^-] = C\alpha = 10^{-3}$$

$$1.77 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{C - 10^{-3}}; \quad C - 10^{-3} = \frac{10^{-6}}{1.77 \cdot 10^{-5}} = 0.0565$$

$$C = 0.0565 + 10^{-3} = \boxed{0.0575 \text{ M}}$$

Cuando el NH_3 está en dilución acuosa a $C = 0.0575 \text{ M}$, proponemos pH. Este cálculo hay que hacerlo a través de la misma condición del equilibrio, ya que el grado de disociación depende de la C y de la K_b .

(A) Se dispone de una celda electrolítica que contiene CaCl_2 fundido. Si se hace pasar una corriente de 0.452 A durante 1.5 h , calcule:

- la cantidad en gramos de Ca que se depositará en el cátodo.
 - el volumen de $\text{Cl}_2(\text{g})$ medido a 700 mmHg y 25°C que se desprenderá.
- $F = 96500 \text{ C/mol}$; $R = 0.082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$; $U = 35.5$; $Ca = 40.1$.

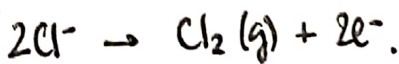
(a) La electrolisis es la aplicación de una corriente eléctrica para forzar una reacción química redox no espontánea. Las cantidades de sustancias que se obtienen en los electrodos dependen de la cantidad de electricidad que se hace circular a través.

La semirreacción que tendrá lugar en el cátodo será: $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$.

La cantidad de electricidad que circula es: $Q = I \cdot t = 0.452 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 1.5 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} = 2441 \text{ C}$.

La cantidad de Ca depositada: $2441 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{40.1 \text{ g}}{1 \text{ mol Ca}} = \boxed{0.507 \text{ g Ca}}$

(b) La cantidad de $\text{Cl}_2(\text{g})$ desprendida en el ánodo por la misma cantidad de electricidad circulante será:



$$2441 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0.0126 \text{ mol Cl}_2(\text{g})$$

$$700 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.921 \text{ atm}$$

$$25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$0.921 \text{ atm} \cdot V = 0.0126 \text{ mol} \cdot 0.082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \rightarrow \boxed{V = 0.334 \text{ L Cl}_2(\text{g})}$$