

Pregunta 1. En la tabla se muestran los números atómicos, Z , las configuraciones electrónicas y el número de electrones desapareados de dos iones (1 y 2). Supón que los dos electrones desapareados del ión 1 tienen espines paralelos. Indica, para cada ión, razonadamente, su carga eléctrica y si se encuentra en su estado fundamental o en uno excitado.

	Z	Configuración electrónica	Nº de electrones desapareados
1	7	$1s^2 2s^2 2p^4$	2
2	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	1

Solución:

La configuración electrónica del elemento con $Z = 7$, el nitrógeno, en su estado fundamental, es $1s^2 2s^2 2p^3$. Por tanto, la carga del ión 1 es -1 . Al distribuir 4 electrones entre los 3 orbitales que forman la subcapa 2p, siguiendo la regla de Hund, quedan 2 electrones sin aparear con espines paralelos. El ión 1 está, por tanto, en estado fundamental.

La configuración electrónica del elemento con $Z = 16$, el azufre, en su estado fundamental, es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Por tanto, la carga del ión 2 es $+1$. Al distribuir 3 electrones entre los 3 orbitales que forman la subcapa 3p, siguiendo la regla de Hund, quedan todos sin aparear con espines paralelos. Luego, el ión 2 con un electrón desapareado se encuentra en estado excitado.

Pregunta 2.- El radio atómico del fósforo (P, $Z = 15$) es $r = 103 \text{ pm}$ y su primera energía de ionización es $I_p(1) = 1012 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estima, razonadamente, para los átomos de nitrógeno (N, $Z = 7$) y cloro (Cl, $Z = 17$), si los valores de esas dos propiedades son mayores, menores o iguales a las del átomo de fósforo.

Elemento	Z	Configuración electrónica
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Solución:

A partir de las configuraciones electrónicas es posible averiguar la posición de los tres elementos en la tabla periódica.

El N se sitúa en el segundo período, grupo 15, y el P y Cl en el período tercero grupos 16 y 17.

El N y el P pertenecen al grupo 15 (en los dos casos, las capas de valencia son $(ns)^2(np)^3$), pero el N está en el segundo periodo, mientras que el P está en el tercero ($n = 2$ frente a $n = 3$). El N tendrá, por tanto, un radio menor. El Cl está en el mismo periodo que el P (los electrones de las capas de valencia están descritos, en ambos casos, por orbitales $n = 3$). El Cl pertenece al grupo 17 (es $3p^5$) y el P pertenece al grupo 15 (es $3p^3$). El radio del cloro será menor porque la carga nuclear efectiva aumenta al desplazarse, de izquierda a derecha, en un periodo. Usando la misma argumentación se concluye que las primeras energías de ionización de los átomos de N y Cl son mayores que la del átomo de P.

Pregunta 3. La constante de equilibrio K_c para la reacción: $2 \text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(g) + \text{O}_2(g)$, a una temperatura T , es $1,07 \cdot 10^{-7}$ (cuando las concentraciones se expresan en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). En un recipiente de volumen V , a una temperatura T , se introduce $\text{HgO}(s)$ en exceso. Calcula las concentraciones de $\text{Hg}(g)$ y $\text{O}_2(g)$ cuando se alcanza el estado de equilibrio. Mantener K_c adimensional y escribir ((cuando las concentraciones se expresan en mol L^{-1}) equivale a escribir $K_c = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$).

Solución:

El equilibrio de ionización es: $2 \text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(g) + \text{O}_2(g)$.

Siendo n los moles de HgO y x los moles que se ionizan, los moles al inicio y en el equilibrio de las especies gaseosas son:

	$2 \text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(g) + \text{O}_2(g)$	
Moles iniciales:	0	0
Moles en equilibrio:	$2x$	x

La concentración de los gases en el equilibrio es:

$$[\text{Hg}]_{\text{eq}} = \frac{2x}{V} \text{ M}, \quad [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{x}{V} \text{ M}, \text{ y llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio } K_c$$

y operando se obtiene el valor de la concentración:

$$K_c = [\text{Hg}(\text{g})]_{\text{eq}}^2 \cdot [\text{O}_2(\text{g})]_{\text{eq}}, \text{ de donde, } 1,07 \cdot 10^{-7} = \left(\frac{2x}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{x}{V}\right) = 4 \cdot \left(\frac{x}{V}\right)^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{x}{V} = \sqrt[3]{\frac{1,07 \cdot 10^{-7}}{4}} = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Luego, la concentración de cada gas en el equilibrio es:

$$[\text{Hg}] = 2 \cdot 2,99 \cdot 10^{-3} = 5,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Resultado: $[\text{Hg}] = 5,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{O}_2] = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$

Pregunta 4. Se ha medido la velocidad inicial de la reacción

$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$, siempre a la misma temperatura, pero en cuatro condiciones iniciales diferentes.

Exp.	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{Br}_2(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{H}^+(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$v_0 = (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$
1	1,00	1,00	1,00	$4,0 \cdot 10^{-3}$
2	2,00	1,00	1,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$
3	2,00	2,00	1,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$
4	1,00	1,00	2,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$

a) Calcula el orden de la reacción respecto al $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})$.

b) Calcula el orden de la reacción respecto al $\text{Br}_2(\text{aq})$.

c) Calcula el orden de la reacción respecto al $\text{H}^+(\text{aq})$.

d) Calcula el orden total de la reacción.

e) Calcula la constante cinética.

f) Escribe la ley de velocidad.

Solución:

$$\text{La expresión de la velocidad es: } v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})]^\alpha \cdot [\text{Br}_2(\text{aq})]^\beta \cdot [\text{H}^+(\text{aq})]^\gamma$$

a) Para determinar el orden del reactivo CH_3COCH_3 se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo CH_3COCH_3 , manteniendo constante la del Br_2 , se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo CH_3COCH_3 :

$$\text{Velocidad experiencia 1: } v_1 = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{Br}_2]^\beta;$$

$$\text{Velocidad experiencia 2: } v_2 = k \cdot [2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{Br}_2]^\beta$$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 1,00^\alpha \cdot 1,00^\beta}{k \cdot 1,00^\alpha \cdot 1,00^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

b) En la determinación del orden del reactivo Br_2 se toman las experiencias 2 y 3, observándose, que al duplicar la concentración del reactivo Br_2 , manteniendo constante la del CH_3COCH_3 se mantiene constante la velocidad. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se halla el orden de reacción del reactivo Br_2 :

$$\text{Velocidad experiencia 2: } v_2 = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{Br}_2]^\beta;$$

$$\text{Velocidad experiencia 3: } v_3 = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [2 \cdot \text{Br}_2]^\beta.$$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la tercera entre la segunda:

$$\frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{8,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 2,00^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 1,00^\beta}{k \cdot 2,00^\alpha \cdot 1,00^\beta} \Rightarrow 1 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 0$$

c) Procediendo del mismo modo que en los apartados anteriores, utilizando las experiencias 1 y 4, se observa que al duplicar la concentración del reactivo H^+ , manteniendo constante la del Br_2 , se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 4. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 4 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo H^+ :

Velocidad experiencia 4: $v_4 = k \cdot [H^+]^\gamma \cdot [Br_2]^\beta$;

Velocidad experiencia 1: $v_2 = k \cdot [2 \cdot H^+]^\gamma \cdot [Br_2]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 2^\gamma \cdot 1,00^\gamma \cdot 0,010^\beta}{k \cdot 1,00^\gamma \cdot 0,010^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\gamma \Rightarrow \gamma = 1$$

d) El orden total de la reacción es la suma de los ordenes parciales de cada reactivo, es decir, orden total = $(CH_3COCH_3)^1(aq) + Br_2^0(aq) + (H^+)^1(aq) = 2$

$$e) k = \frac{v}{[CH_3COCH_3] \cdot [H^+]} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{1,00 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 1,00 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$

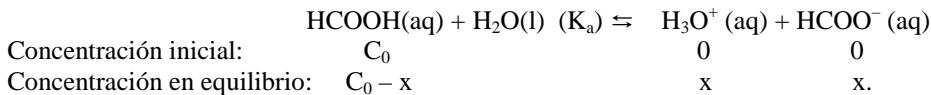
$$f) v / (\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) = 4; 0 \cdot 10^{-3} \rightarrow ([CH_3COCH_3(aq)] / (\text{mol} \cdot L^{-1}))^1 ([H^+(aq)] / (\text{mol} \cdot L^{-1}))^1$$

Resultado: a) $\alpha = 1$; b) $\beta = 0$; c) $\gamma = 1$; d) Orden total = 2; e) $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.

Pregunta 5. Calcula, a 25°C, el pH de una disolución acuosa 10^{-4} M de $HCOOH$ ($pK_a = 3,8$).

El valor de la constante de acidez K_a es: $K_a = 10^{-3,8} = 10^{0,2} \cdot 10^{-4} = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

El ácido fórmico es débil, y siendo x la concentración del ácido que se disocia, la concentración de todas las especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando las concentraciones a la constante ácida, sustituyendo valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCOO^-]}{[HCOOH]} \Rightarrow 1,6 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{C_0 - x} \Rightarrow x^2 + 1,6 \cdot 10^{-4} x - 1,6 \cdot 10^{-4} = 0, \text{ siendo}$$

el valor de $x = 6,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 6,97 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,84 = 4,16.$$

Resultado: pH = 4,16.

Pregunta 6. Calcula la energía de Gibbs estándar de reacción, $\Delta_r G$, a 298,15 K, del siguiente

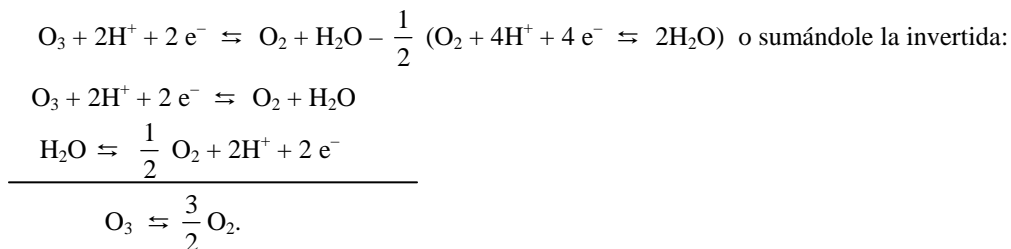
proceso: $O_3(g) \rightleftharpoons \frac{3}{2} O_2(g)$, que transcurre en dos etapas: 1- $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ $\Delta_r G^\circ J =$

$-4,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ y 2. $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $-4;7 \cdot 10^5 \Delta_r G^\circ = -4;7 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Datos: $F = 9,648533 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

Si a la etapa 1 se le resta la mitad de la etapa 2, (o bien se le suma la 2 invertida), se obtiene el proceso indicado:



La variación de energía libre es, según lo expuesto anteriormente:

$$\Delta_r G^\circ_{\text{proceso}}(298,15K) = \Delta_r G^\circ_1(298,15K) - \frac{1}{2} \Delta_r G^\circ_2(298,15K) = -4,0 \cdot 10^5 - \frac{1}{2} (-4;7 \cdot 10^5) = -1,65 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: $\Delta_r G^\circ_{\text{proceso}} = -1,65 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pregunta 7. a) Escribe el nombre del material de laboratorio utilizado en la realización de una volumetría ácido-base.

b) La constante de equilibrio K_p del proceso $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ es 54 a una temperatura determinada. Calcula el valor de K_p del proceso $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ a la misma temperatura.

Solución:

a) Bureta, matraz erlenmeyer, pipeta aforada y otro material.

b) Siendo las presiones parciales de las sustancias gaseosas P_{H_2} , P_{I_2} y P_{HI} , llevando estas presiones parciales a la constante de equilibrio K_p se tiene: $K_{p1} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} = 54$.

Llevando las mismas presiones parciales a la constante de equilibrio de la segunda reacción, se tiene: $K_{p2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$.

Comparando las dos constantes de equilibrio, se observa que la segunda es la inversa de la primera, es decir, $K_{p2} = \frac{1}{K_{p1}}$, por lo que el valor de $K_{p2} = \frac{1}{54} = 1,85 \cdot 10^{-2}$.

Resultado: b) $K_p = 1,85 \cdot 10^{-2}$.

Pregunta 8. a) Escribe el procedimiento experimental seguido en la realización de una volumetría ácido-base.

b) En un vaso de precipitados, a presión atmosférica y temperatura ambiente, se establece el siguiente equilibrio químico: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. El complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es incoloro, lo mismo que el anión SCN^- . El complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$, por el contrario, presenta un color rojo intenso. Si, una vez establecido el equilibrio químico, se calienta el vaso de precipitados, se observa que la intensidad del color rojo de la disolución disminuye. Explica, a partir de esta observación, si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Solución:

a) Añadir el agente valorante, de concentración conocida, a la bureta colocar un volumen conocido de la muestra, de concentración desconocida, en un Erlenmeyer.

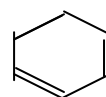
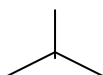
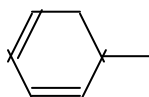
Añadir, lentamente, el agente valorante en al Erlenmeyer (en permanente agitación) y comprobar el valor de alguna propiedad (pH, color de un indicador) en cada adición de valorante.

b) Una vez establecido el equilibrio, este adquiere un determinado color debido al complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ y a una temperatura determinada. A partir de aquí, al calentar el vaso de precipitados se observa que el color de la disolución se hace menos intenso, lo que indica que el equilibrio evoluciona en el sentido inverso a la reacción, para producir los reactivos, por lo que la reacción, al desplazarse hacia la izquierda al calentar el equilibrio, indica que al absorber el calor suministrado la reacción inversa es endotérmica y, por ello, la reacción directa es exotérmica.

Resultado: b) Exotérmica.

Pregunta 9. a) ¿Cuántos enlaces σ y π hay en la molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$?

b) Escribe las fórmulas moleculares correspondientes a las siguientes fórmulas estructurales semidesarrolladas e identifica cada compuesto como un alcano, un alqueno o un hidrocarburo aromático.



Solución:

a) 9 enlaces σ y 2 enlaces π .

b) C_7H_{10} ;
Alqueno

C_4H_{10} ;
Alcano

C_6H_6 ;
Aromático

Pregunta 10. a) Utiliza los datos de la tabla para, razonadamente, ordenar, de menor a mayor, los gases nobles atendiendo a su punto de ebullición.

	He	Ne	Ar	Kr
Z	2	10	18	36

b) b.1) ¿Qué nombre recibe el compuesto que se forma al hacer reaccionar ácido acético con etanol en presencia de ácido sulfúrico, H₂SO₄, y aplicando calor?

b.2) Escribe la fórmula estructural semidesarrollada de dicho compuesto.

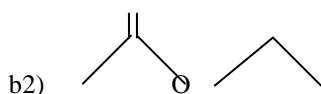
b.3) ¿Qué tipo de reacción ha tenido lugar?

Solución:

a) A medida que aumenta Z, aumenta la masa atómica, lo cual implica que las fuerzas de dispersión son más intensas y, por tanto, los puntos de ebullición serán más altos.

$$T_{\text{ebu}}(\text{He}) < T_{\text{ebu}}(\text{Ne}) < T_{\text{ebu}}(\text{Ar}) < T_{\text{ebu}}(\text{Kr}).$$

b.1) Acetato de etilo.



b3) Esterificación, condensación u obtención de acetato de etilo.