

OVIEDO

Pregunta 1. Escribe la configuración electrónica completa del elemento de número atómico más bajo que, en su estado fundamental, tenga:

- Un solo electrón descrito por un orbital p;
- Una subcapa p completa;
- Dos electrones descritos por orbitales 3p;
- Tres electrones descritos por orbitales 4p.

Solución:

a) La configuración electrónica del elemento con Z más bajo y un solo electrón en un orbital p es el litio, Li, $1s^2 2s^2 2p^1$.

b) Con una subcapa p completa es el neón, Ne, $1s^2 2s^2 2p^6$.

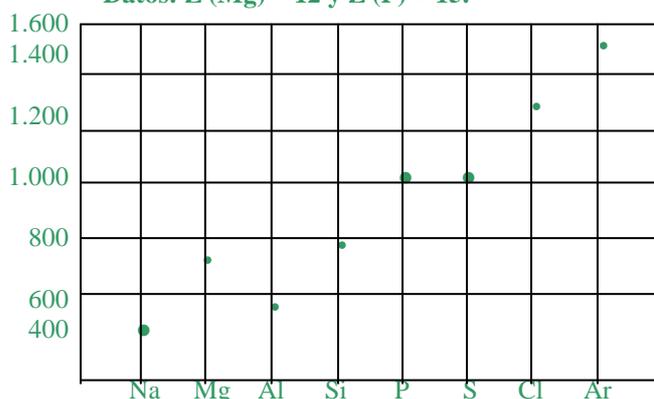
c) Con dos electrones en orbitales 3p es el silicio, Si, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

d) Con tres electrones en orbitales 4p es el arsénico, As, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$.

Pregunta 2. La gráfica muestra los valores experimentales de la primera energía de ionización, $I_p(1)$ (kJ mol⁻¹), de los ocho elementos que forman el tercer periodo de la tabla periódica (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl y Ar).

- Indica a qué es debida la tendencia general observada.
- Justifica las excepciones encontradas (Mg y P).

Datos: Z (Mg) = 12 y Z (P) = 15.



Solución:

a) La primera energía de ionización crece, al ir de izquierda a derecha en un periodo, porque la carga nuclear efectiva aumenta y crece la fuerza atractiva sobre los electrones.

b) La configuración electrónica de la subcapa $3s^2$, por encontrarse llena proporciona al átomo una gran estabilidad y ello contribuye a que su primera energía de ionización sea elevada de lo normal.

En el caso del fósforo ocurre lo mismo, su última subcapa $3p^3$ se encuentra semillena, con los tres electrones desapareados, lo que le proporciona una gran estabilidad y un incremento de su primera energía de ionización.

Pregunta 3. La constante de equilibrio K_p para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, a 250 °C, es 78;3 (cuando las presiones se expresan en atm). En un recipiente de 500 mL, a 250 °C, se introducen 3,12 g de $PCl_5(g)$. Calcula las presiones parciales del $PCl_5(g)$ y del $PCl_3(g)$ cuando se alcanza el estado de equilibrio.

Datos: Ar(Cl) = 35;45, Ar(P) = 30;974 y $R = 0;082\ 0574\ 6\ atm\ LK^{-1}\ mol^{-1}$.

Solución:

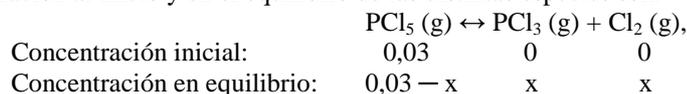
De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c se obtiene el valor de K_c en las condiciones de la reacción, teniendo presente que $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{78,3 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K})^1} = 1,826 \cdot \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Los moles de PCl_5 introducidos en el reactor son $\frac{3,12 \text{ g}}{207,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,015$ moles, cuya

concentración es: $\frac{0,015 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$, y siendo x la concentración de reactivo que se disocia, la

concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Llevadas estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene una ecuación de segundo grado, que resuelta proporciona el valor de la concentración x :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \Rightarrow 1,826 = \frac{x^2}{(0,03 - x)}, \text{ de donde, } 1,826 \cdot 0,03 - 1,826 \cdot x = x^2, \text{ resultando la}$$

ecuación de segundo grado: $x^2 + 1,826 \cdot x - 0,0548 = 0$, que resuelta produce para x el valor: $0,0295 \text{ M}$.

Los moles de Cl_2 en el equilibrio son: $n = M \cdot V = 0,0295 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,0147$ moles, que también son los moles de PCl_3 . Los moles de PCl_5 son $0,015 - 0,0146 = 0,0004$ moles.

La presión parcial de las sustancias PCl_5 y PCl_3 se determinan, despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo los valores del número de moles de cada sustancia, los de las demás variables y operando:

$$P_{(\text{PCl}_5)} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0004 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 0,017 \text{ atm}.$$

$$P_{(\text{PCl}_3)} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0146 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 0,626 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $P_{(\text{PCl}_5)} = 0,017 \text{ atm}$; $P_{(\text{PCl}_3)} = 0,626 \text{ atm}$.

Pregunta 4. La reacción $\text{ICl}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ es de primer orden en ambos reactivos.

a) Si $[\text{ICl}(\text{g})] = 0,100 \text{ m}$ y $[\text{H}_2(\text{g})] = 0,030 \text{ m}$, $v = 4,89 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula el valor de k .

b) Calcula $[\text{H}_2(\text{g})]$ cuando $v = 5;00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $[\text{ICl}(\text{g})] = 0,233 \text{ m}$.

c) Calcula $[\text{ICl}(\text{g})]$ cuando $v = 0,0934 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y la concentración de $\text{H}_2(\text{g})$ es tres veces la de $\text{ICl}(\text{g})$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [\text{ICl}] \cdot [\text{H}_2]$, y Despejando la constante de velocidad, sustituyendo valores y operando se halla el valor de k .

$$k = \frac{v}{[\text{ICl}] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{4,89 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) La concentración de hidrógeno en las condiciones dadas, se determina despejándola de la ecuación de velocidad, sustituyendo valores y operando:

$$[\text{H}_2] = \frac{v}{k \cdot [\text{ICl}]} = \frac{0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,233 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{M}).$$

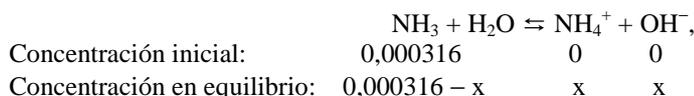
$$\text{c) } [\text{ICl}] = \frac{v}{k \cdot 3 \cdot [\text{ICl}]} = \frac{0,09345 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3 \cdot 0,233 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,82 \text{ M}.$$

Resultado: a) $k = 0,163 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $[\text{H}_2(\text{g})] = 0,0132 \text{ M}$; c) $[\text{ICl}] = 0,82 \text{ M}$.

Pregunta 5. Calcula, a 25°C , el pH de una disolución acuosa $10^{-3,5} \text{ M}$ de NH_3 ($K_b = 10^{-4,8}$).

Solución:

La ecuación de ionización de amoníaco es: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, y siendo x la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



Llevadas estas concentraciones en equilibrio a la constante básica, K_b , despreciando x en el denominador por ser muy inferior a 0,000316, se obtiene para x el valor:

$$K_b = \frac{x^2}{(0,000316 - x)}, \text{ de donde } x = \sqrt{K_b \cdot 3,16 \cdot 10^{-4}} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 3,16 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ M, y el pOH}$$

de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 7,1 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 7,1 = 5 - 0,85 = 4,15$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,15 = 9,85$.

Resultado: pH = 9,85.

Pregunta 6. El hipoclorito de sodio, NaClO, reacciona con el hidróxido de cromo (III), Cr(OH)₃, en presencia de hidróxido sódico, NaOH, generándose, entre otras especies, los aniones cloruro, Cl⁻, y cromato, CrO₄²⁻.

- Identifica el elemento que se reduce y sus estados de oxidación inicial y final.
- Escribe la semirreacción de reducción, en forma iónica, ajustada en medio básico.
- Identifica el elemento que se oxida y sus estados de oxidación inicial y final.
- Escribe la semirreacción de oxidación, en forma iónica, ajustada en medio básico.
- Escribe la reacción de oxidación-reducción, en forma iónica, ajustada.
- Escribe la reacción de oxidación-reducción, en forma molecular, ajustada.

Solución:

a) El elemento que se reduce es el cloro, que pasa de número de oxidación + 1 a número de oxidación - 1.

b) La semirreacción de reducción es: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$.

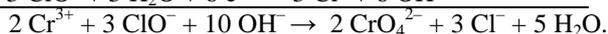
c) El elemento que se oxida es el cromo, que con número de oxidación +3 pasa a número de oxidación + 6.

d) La semirreacción de oxidación es: $\text{Cr}^{3+} + 8 \text{OH}^- - 3\text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$

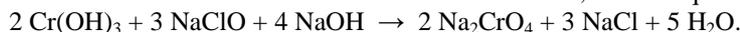
e) La reacción de oxidación-reducción en forma iónica ajustada se obtiene multiplicando la semirreacción de reducción por 3 y la de oxidación por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos:

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Cr}^{3+} + 16 \text{OH}^- - 6\text{e}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de reducción: $3 \text{ClO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$



Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, también queda ésta ajustada:



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

b) Escribe la expresión de la constante de equilibrio (K_p o K_c) de los siguientes procesos:

b.1) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;

b.2) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$;

b.3) $2\text{AgNO}_3(\text{aq}) + 2 \text{NaOH}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$;

b.4) $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$.

Solución:

a) Una bureta en la que se coloca la disolución a que se emplea para valorar, y en un erlenmeyer se sitúa un volumen determinado de la disolución que se quiere valorar.

b) Las únicas reacciones que son equilibrios químicos son la b1), la b2) y la b4), siendo sus constantes de equilibrio K_p o K_c las siguientes.

$$\text{b1) } K_p = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})}^6 \cdot P_{(\text{NO})}^4}{P_{(\text{NH}_3)}^4 \cdot P_{(\text{O}_2)}^5}; \quad K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^6 \cdot [\text{NO}]^4}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$$

$$\text{b2) } K_p = P_p(\text{CO}_2); \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

$$\text{b4) } K_c = \frac{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{[\text{CO}]^4}; \quad K_p = \frac{P_{(\text{Ni}(\text{CO})_4)}}{P^4_{(\text{CO})}}$$

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

b) 1;00 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se valora, en medio ácido (H_2SO_4), con una disolución acuosa de permanganato potásico, KMnO_4 , 0,0200 M. Calcula la masa de H_2O_2 que hay en la disolución acuosa original sabiendo que, después de añadirle 22,5 mL de la disolución acuosa de KMnO_4 , adquiere un color púrpura pálido.

Datos: $\text{Ar}(\text{H}) = 1,0080$ y $\text{Ar}(\text{O}) = 15,999$.



Solución:

a) Situada las correspondientes disoluciones en sus correspondientes recipientes, bureta y erlenmeyer, se va añadiendo cantidades conocidas de la disolución de la bureta a la disolución del erlenmeyer, hasta alcanzar el punto de equivalencia, indicado por el cambio de color del indicador utilizado.

$$\text{b) Los moles de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ a valorar son: } n = \frac{1 \text{ g}}{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0294 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de } \text{KMnO}_4 \text{ utilizados: } n' = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0225 \text{ L} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que 5 moles de agua oxigenada reaccionan con 2 moles de permanganato, luego, como es el permanganato el que se encuentra por defecto, los moles de agua oxigenada que reaccionan con los 0,00045 moles de KMnO_4 son:

$$\frac{4,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot 5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,0011 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O}_2, \text{ a los que corresponden la masa } 0,0011$$

$$\text{moles} \cdot 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0374 \text{ g.}$$

Resultado: b) 0,0374 g H_2O_2 .

Pregunta 9. a) Se muestran, a continuación, las fórmulas estructurales semidesarrolladas del eteno y del etino $Z(\text{H}) = 1$ y $Z(\text{C}) = 6$. Justifica, utilizando los esquemas de hibridación de la teoría del enlace de valencia (TEV), los valores aproximados que toman los ángulos α y β .



b) Escribe la fórmula estructural semidesarrollada de los siguientes compuestos: butano, propeno, propan-1-ol, ciclohexeno, 3-metilbut-1-eno y clorometanol.

Solución:

a) La geometría de la molécula de eteno es triangular plana, por lo que el ángulo α tiene un valor aproximado de 120° .

La molécula de etino es lineal, por lo que el ángulo de enlace β es de 180° .

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$; $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_3$; C_6H_{10} ; $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$; ClCH_2OH .

Pregunta 10. a) Utiliza los datos de la tabla para calcular el número de electrones desapareados que existen en los estados fundamentales de los iones Li^+ y O^{2-} .

| | |
|----|-----|
| Li | O |
| Z | 3 8 |

b) b.1) ¿Qué nombre recibe el compuesto que se forma al hacer reaccionar propan-2-ol con una disolución acuosa ácida de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

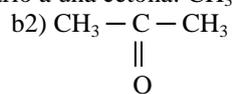
b.2) Escribe la fórmula estructural semidesarrollada de dicho compuesto.

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

Solución:

a) La configuración electrónica de los iones son: Li^+ ($Z = 3$) es $1s^2$ y la de O^{2-} ($Z = 8$) es $1s^2 2s^2 2p^5$, lo que pone de manifiesto que el catión litio no posee electrones desapareados, mientras que el anión oxígeno tiene un electrón desapareado en el orbital $2p$.

b) b1) El compuesto que se obtiene es el correspondiente a una oxidación de un alcohol secundario a una cetona: CH_3COCH_3 .



b3) Se ha producido una reacción de oxidación.