

CUESTIÓN 1. Considera las siguientes configuraciones electrónicas, en las que seis electrones se reparten entre los dos primeros niveles electrónicos: a) $1s^1 2s^2 2p^3$; b) $1s^2 2s^3 2p^1$; c) $1s^2 2s^2 2p^2$; d) $1s^2 2s^1 2p^3$;

I) Explica brevemente si corresponden a un átomo en estado fundamental, en estado excitado, o si no son posibles.

II) Considerando que estas configuraciones (las posibles) corresponden a un átomo neutro, indica el nombre y el símbolo atómico del elemento de que se trata.

III) Si un átomo de dicho elemento pasa de la configuración a) a la c), ¿emitirá o absorberá energía? Justifica brevemente su respuesta.

IV) Explica brevemente cuántos electrones desapareados habrá en la configuración c).

Solución:

I) a) $1s^1 2s^2 2p^3$: Corresponde a un átomo en estado excitado, porque no se cumple el principio de Aufbau, (se ocupan las subcapas 2s y 2p estando parcialmente ocupado el orbital 1s, de menor energía).

b) $1s^2 2s^3 2p^1$: Esta configuración no es posible, porque hay 3 electrones en un orbital (el orbital 2s) (no se cumple el Principio de Exclusión de Pauli)

c) $1s^2 2s^2 2p^2$: Corresponde a un átomo en estado fundamental, porque cumple el principio de Aufbau en el orden de llenado de los orbitales, así como el Principio de Exclusión de Pauli.

d) $1s^2 2s^1 2p^3$: Corresponde a un átomo en estado excitado, porque no se cumple el principio de Aufbau, (se empieza a ocupar la subcapa 2p estando parcialmente ocupado el nivel 1s, de menor energía).

II) Se trata del carbono (C). (Nos dicen que se trata de un átomo neutro y hay 6 electrones: la configuración c) es la del carbono en su estado fundamental, las de a) y d) corresponderían al C en un estado excitado y la b) ya hemos dicho que no es posible).

III) La configuración a) corresponde a un estado excitado y la c) al estado fundamental. Un electrón cae del nivel 2p al 1s, de menor energía, así que se emitirá energía

IV) Habrá 2 electrones desapareados, ya que según la Regla de Hund en el subnivel 2p los 2 electrones se sitúan ocupando los orbitales p de forma que 2 electrones quedan desapareados:

CUESTIÓN 2. Considera las siguientes sustancias: NaF, CaS, NaI, CaO.

I) Explica de qué dos principales factores depende la energía de red, según la ecuación de Born-Landé y, según ellos, ordena estas sustancias de mayor a menor energía reticular (en valor absoluto).

II) Explica, de forma general, si las sustancias anteriores conducen la electricidad.

III) Indique, para las cuatro sustancias en conjunto (sin distinguir entre ellas ni ordenarlas), si sus puntos de fusión serán altos o bajos, si serán solubles en disolventes polares o no polares y si serán sólidos duros o blandos.

Solución:

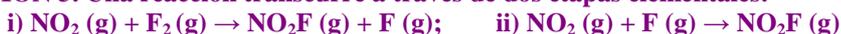
I) Según la ecuación de Born-Landé la energía de red, en valor absoluto, es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional a sus radios. Por tanto, las sales de iones monovalentes, NaF y NaI tendrán menor $|U|$ que las sales de iones divalentes, CaS y CaO.

Dentro de cada pareja, hay que fijarse en el tamaño de los iones. Como el anión Γ^- es mayor que F^- , la energía de red del NaI será menor que la del NaF, y como el anión S^{2-} es mayor que el O^{2-} , la energía de red del CaS será menor que la del CaO. Por tanto, el orden es: $|U|$: $CaO > CaS > NaF > NaI$. (Los valores reales de $|U|$ son: CaO: 3461; CaS: 3119, NaF: 910, NaI: 682 $kJ \cdot mol^{-1}$)

II) Al ser sólidos iónicos, no son conductoras de la electricidad en estado sólido, porque los iones están fijos en la red y no tienen movilidad. Sin embargo, en disolución o al fundirse sí que conducen la electricidad porque los iones quedan libres para desplazarse.

III) Sus p.f y p.e serán altos, serán solubles en disolventes polares y serán sólidos duros.

CUESTIÓN 3. Una reacción transcurre a través de dos etapas elementales:



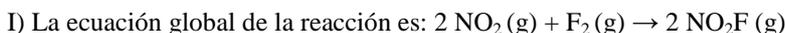
I) Escribe la ecuación global para la reacción.

II) Si para la reacción global $v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2]$, explica cuál será la etapa de reacción más lenta.

III) Explica si alguna de las especies involucradas en la reacción es un intermedio.

IV) Explica cómo variarán v y k durante el transcurso de la reacción.

Solución:



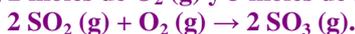
II) La etapa más lenta será la etapa (i) porque es la que determina la velocidad de reacción (su ecuación de velocidad coincide con la ecuación global de velocidad).

III) Sí. El $\text{F}(\text{g})$ es un intermedio porque se forma en la primera etapa y se consume en la segunda, No apareciendo en la ecuación global de la reacción ni en la ecuación de velocidad

IV) La velocidad v disminuye durante el transcurso de la reacción porque disminuyen las concentraciones de los reactivos.

La constante de velocidad k no varía durante el transcurso de la reacción, debido a que su variación depende de la temperatura o la adición de un catalizador

PROBLEMA 4. En un tanque cerrado y vacío, de 100 L de capacidad, se introducen 1,5 moles de $\text{SO}_2(\text{g})$, 2 moles de $\text{O}_2(\text{g})$ y 3 moles de $\text{SO}_3(\text{g})$. Para el siguiente equilibrio, $K_c = 3,22 \cdot 10^3$ a 900 K:



a) ¿Está el sistema en equilibrio desde el principio? En caso negativo, ¿hacia dónde se desplazará? Justifica cuantitativamente la respuesta.

b) Calcula el valor de K_p para el equilibrio anterior a 900 K.

c) Cuando el sistema está en equilibrio, ¿cómo le afectará la apertura de una llave que comunica con otro tanque vacío? Justifica la respuesta.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$

Solución:

a) Como están presentes desde el principio todas las sustancias que participan en el equilibrio, para ver si el sistema está en equilibrio y, en caso negativo, hacia dónde se desplazará, hay que calcular el

cociente de reacción Q , que para este equilibrio es: $Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$

Al ser $v = 100 \text{ L}$, la concentración inicial de las sustancias es:

$$[\text{SO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{1,5 \text{ moles}}{100 \text{ L}} = 0,015 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{2 \text{ moles}}{100 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}; \quad [\text{SO}_3] = \frac{3 \text{ moles}}{100 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}.$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de Q : $Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,03^2}{0,015^2 \cdot 0,02} = 200$

Como $Q < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio ha de desplazarse hacia la derecha.

b) $K_p = K_c \cdot (R T)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = -1$, se tiene, $K_p = 3,22 \cdot 10^3 \cdot (0,082 \cdot 900)^{-1} = 43,6.$

c) Al aumentar el volumen del reactor, comunicándolo con otro vacío, el sistema reacciona ante esta alteración desplazando el equilibrio hacia donde exista más moles de sustancias gaseosas, es decir, hacia la izquierda para formar más reactivos por descomposición del producto de reacción.

Resultado: a) A la derecha; b) $K_p = 43,6$; c) Hacia los reactivos, a la izquierda.

PROBLEMA 5. Se realiza la valoración de 50 mL de una disolución de HCl 0,25 M con una disolución de KOH 0,40 M.

a) Calcula el pH de la disolución inicial de HCl .

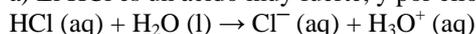
b) ¿Qué volumen de disolución KOH se necesita para llegar al punto de equivalencia?

c) Explica qué indicador sería el más adecuado para esta valoración: rojo de cresol (intervalo de viraje: (pH 0,2 – 1,8), azul de bromotimol (pH 6,0 – 7,6) o carmín de índigo (pH 11,4 – 13,0).

d) Calcula el pH de la disolución resultante cuando, desde el inicio de la valoración, se ha añadido un total de 20 mL de la disolución de KOH 0,40 M (los volúmenes son aditivos).

Solución:

a) El HCl es un ácido muy fuerte, y por ello se encuentra totalmente ionizado en disolución:



La concentración de iones oxonios en disolución es igual a la concentración inicial del ácido, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25 \text{ M}$, y el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,25 = 0,6$$

b) Se está llevando a cabo una reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte en la que se formará una sal y agua: $\text{HCl (aq)} + \text{KOH (aq)} \leftrightarrow \text{KCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

Como la reacción es mol a mol, se alcanzará el punto de equivalencia cuando se adicionen tantos moles de KOH como moles hay de HCl:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0125 \text{ moles, los cuáles se encuentran disueltos}$$

$$\text{en el volumen de disolución: } V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,0125 \text{ moles}}{0,4 \text{ L}} = 0,0313 \text{ L} = 31,3 \text{ mL.}$$

c) En el punto de equivalencia el pH será neutro (no habrá nada de HCl ni de KOH, y se habrá formado la sal KCl que no se hidroliza, pues sus iones son el ácido y la base conjugados muy débiles de la base y ácido fuerte KOH y HCl. Por tanto, el mejor indicador de los tres será el que vire a pH neutro, es decir, el azul de bromotimol.

d) Inicialmente hay 50 mL de HCl 0,25 M, es decir, 0,0125 moles de HCl.

Si se añaden 20 mL de KOH 0,40 M, se han añadido $0,40 \cdot 0,02 = 0,008$ moles de KOH.

La reacción que tiene lugar es: $\text{HCl (aq)} + \text{KOH (aq)} \rightarrow \text{KCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$, en la que la estequiometría es 1 a 1, es decir un mol de ácido reacciona con un mol de base. Luego, al ser el HCl el reactivo en exceso, exactamente $0,0125 \text{ moles} - 0,008 \text{ moles} = 0,0045 \text{ moles}$, la concentración del ácido

$$\text{en la nueva disolución es: } [\text{HCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0045 \text{ moles}}{0,07 \text{ L}} = 0,064 \text{ M, que es la misma de los iones}$$

oxonios por tratarse de un ácido fuerte que se encuentra totalmente ionizado. Por tanto, el pH de la nueva disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,064 = 1,2$

Resultado: a) pH = 0,6; b) V (HCl) = 31,3 mL; c) El azul de bromotimol; d) pH = 1,2.

PROBLEMA 6. Sabiendo que $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ y $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$:

a) Calcula el grado de disociación de una disolución 0,05 M de HCN.

b) Calcula K_b para la base conjugada del HCN.

c) En el caso de disoluciones de la misma concentración inicial C, explica cuál de los dos ácidos anteriores dará un pH mayor.

DATOS: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Solución:

a) La concentración inicial y en el equilibrio de las distintas especies, siendo α el grado de ionización, es:



$$\text{Concentraciones iniciales: } \begin{array}{ccc} 0,05 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\text{Concentraciones en equilibrio: } \begin{array}{ccc} 0,05 \cdot (1 - \alpha) & 0,05 \alpha & 0,05 \alpha \end{array}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_a , despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se determina el valor del grado de ionización del ácido:

$$K_a = 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{0,05^2 \cdot \alpha^2}{0,05} \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,05}} = 1,11 \cdot 10^{-4} = 0,00011 \text{ que}$$

en tanto por ciento es 0,011%.

b) Según el producto iónico del agua: $K_w = K_a \cdot K_b$ de donde $10^{-14} = 6,2 \cdot 10^{-10} \cdot K_b$, siendo el valor de $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

c) Dará un pH mayor el ácido más débil de los dos, pues al ser menor su ionización, la concentración de iones oxonios es menor y, por ello, el pH será mayor. Es el ácido cianhídrico, (HCN), el de mayor pH.

Resultado: a) $\alpha = 0,011$ %; b) $K_b = 1,6 \cdot 10^{-5}$; c) El pH mayor es el del HCN.

CUESTIÓN 7. Dada la siguiente reacción redox: $KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

a) Explica brevemente cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.

b) Ajusta la reacción mediante el método del ión-electrón.

Solución:

a) El agente oxidante es el IO_3^- (o el KIO_3), que gana electrones y el átomo de yodo reduce su número de oxidación de V a 0.

El agente reductor es el I^- (o el KI), que cede electrones y se oxida, pasando su número de oxidación de 1 a 0.

b) Semirreacción de reducción: $2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2O$

Semirreacción de oxidación: $2 I^- - 2 e^- \rightarrow I_2$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y sumando ambas semirreacciones, se anulan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$10 I^- - 10 e^- \rightarrow 5 I_2$

$2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow I_2 + 6 H_2O$

$2 IO_3^- + 10 I^- + 12 H^+ \rightarrow I_2 + 5 I_2 + 6 H_2O$

Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:

$2 KIO_3 + 6 H_2SO_4 + 10 KI \rightarrow 6 I_2 + 6 H_2O + 6 K_2SO_4$

CUESTIÓN 8. Se recurre a una celda electrolítica para recubrir una cuchara con una capa de plata. Para ello se sumerge la cuchara en una disolución de $AgNO_3$ y se emplea un electrodo de Ag, actuando la cuchara como el otro electrodo. Contesta a las preguntas:

a) ¿La cuchara actúa como ánodo o como cátodo?

b) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos, indicando si es una oxidación o reducción.

c) ¿En qué sentido circularán los electrones?

d) Si se aplica una corriente de 0,15 A durante 5 minutos, ¿qué masa de Ag se depositará en la cuchara?

DATOS: $F = 96.500 C \cdot mol^{-1}$; $A_r (Ag) = 108 g \cdot mol^{-1}$.

Solución:

a) La cuchara es el cátodo (en ella tiene lugar la reducción (se deposita la Ag metálica).

b) Ánodo (electrodo de Ag): Oxidación: $Ag - 1 e^- \rightarrow Ag^+$

Cátodo (cuchara): Reducción: $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$.

c) Los electrones circulan desde el ánodo hacia el cátodo, hacia la cuchara.

d) De la Ley de Faraday se deduce la masa de plata que se deposita:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{108 g \cdot mol^{-1} \cdot 0,15 A \cdot 300 s}{1 \cdot 96.500 C \cdot mol^{-1}} = 0,050 g.$$

Resultado: d) Masa Ag = 0,05 g.

CUESTIÓN 10. I) Formula los siguientes compuestos:

a) 1) bencil metil éter: a) 2) N-metilpropanamida: a) 3) di etilamina

b) Dado el compuesto $CH_2OH-CH(OH)-CH_3$:

b) 1) Nómbralo;

b) 2) Explica si puede presentar algún tipo de isomería espacial (geométrica y/o óptica).
b) 3) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de un isómero estructural de función y otro de posición de dicho compuesto.

b) 4) Escribe la ecuación química para la reacción de combustión del compuesto con O₂

b) 5) ¿Cómo se denomina la siguiente reacción de este compuesto?



Solución:

a) 1) C₆H₅-CH₂-O-CH₃; a) 2) CH₃-CH₂-CO-NH-CH₃; a) 3) (CH₃CH₂)₂NH.

b) 1) propano-1,2-diol;

b) 2) Sí. Puede presentar isomería óptica porque el C central es un carbono quiral o asimétrico al estar unido a cuatro sustituyentes distintos.

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

b) 3) Los isómeros tienen que tener de fórmula molecular C₃H₈O₂.

Isómero de función: CH₂OH-CH₂-O-CH₃; CH₂OH-O-CH₂-CH₃; CH₃-O-CH₂-O-CH₃

Isómeros de posición: CH₂OH-CH₂-CH₂OH; CH(OH)₂-CH₂-CH₃, CH₃-C(OH)₂-CH₃

b) 4) CH₂OH-CH(OH)-CH₃ + 4 O₂ → 3 CO₂ + 4 H₂O.

b) 5) Eliminación (deshidratación).