

MURCIA

1. Dado el elemento con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$:

a) Indica su nombre y símbolo atómico, así como su posición (grupo y periodo) en la Tabla Periódica. ¿Cómo se suele denominar a ese grupo?

b) Explica brevemente si las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un átomo excitado de dicho elemento, a un ión de dicho elemento o si no son posibles:

i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{11} 4p^3$; ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} 4p^3 5s^1$.

c) Escribe un posible conjunto de números cuánticos (n, l, m, s) para un electrón 3d.

d) ¿Cuántos electrones de valencia, y cuántos electrones desapareados, tendrá este elemento, en su estado fundamental? Justifica brevemente la respuesta.

e) Indica entre los siguientes, qué conjunto de estados de oxidación más probables corresponde a este elemento: i) +3, +5, -3; ii) +2, +10, +3; iii) -3, -5.

Solución:

a) El elemento al que corresponde la configuración electrónica es el Arsénico (As), situado en el 4º periodo, grupo 15. Se denomina a este grupo “nitrogenoides”.

b) i) Esta configuración es imposible debido a que un átomo no puede tener en un orbital más electrones de los que en él caben, y esto es lo que le ocurre a esta configuración, que tiene 11 electrones en el orbital 3d, en vez de tener los que caben, 10 electrones.

ii) Es un átomo excitado de dicho elemento, pues se ha producido una promoción de un electrón desde el orbital 4s al 5s.

c) Cualquiera de los siguientes conjuntos de números cuánticos, es posible para uno de los electrones del orbital 3d: $(3, 2, 2, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, 2, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, 1, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, 1, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, 0, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, 0, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, -1, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, -1, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, -2, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, -2, -\frac{1}{2})$.

d) El elemento arsénico con 2 electrones en el orbital 4s y 3 en el orbital 4p, tiene 5 electrones de valencia.

La regla de Hund dice que los electrones se van situando uno en cada orbital hasta completarlo, por lo que el arsénico tiene en cada uno de los orbitales 4p un electrón, siendo 3 los electrones desapareados del elemento.

e) Los estados de oxidación que puede tener el arsénico es el i): +3, +5 y -3, debido a que puede perder 3 o 5 electrones y formar los correspondientes cationes, o también ganar 3 electrones para adquirir configuración electrónica de gas noble.

2. a) Dibuja el ciclo de Born-Haber para la formación del MgO(s) a partir de Mg(s) y O₂(g), y determina su entalpía de formación, a partir de los siguientes datos: EI1(Mg) = 738 kJ·mol⁻¹;

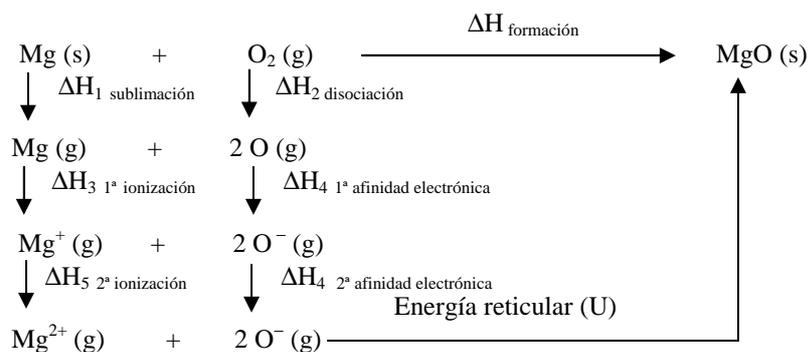
EI2(Mg) = 1451 kJ·mol⁻¹; ΔHsub(Mg) = 148 kJ·mol⁻¹, ΔHred (MgO) = 3791 kJ·mol⁻¹

AE1(O) = -141 kJ·mol⁻¹; AE2 (O) = +798 kJ·mol⁻¹; ΔHdisoc (O₂) = 498 kJ·mol⁻¹

b) Explica la diferencia de signo entre la primera y la segunda afinidad electrónica del O.

Solución:

a) La formación del compuesto óxido de magnesio, se realiza según el esquema que se expone a continuación:



La entalpía de formación del óxido de magnesio se obtiene sumando las energías de las correspondientes etapas:

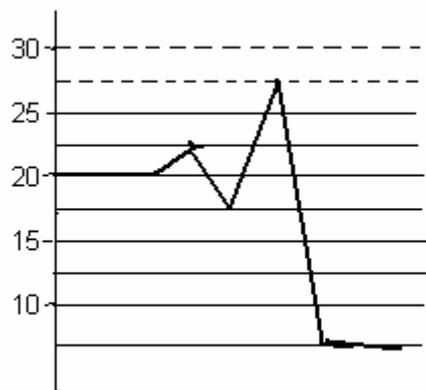
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI1 + EI2 + AE1 + AE2 + \Delta H_{\text{red}} = 148 + 249 + 738 + 1451 - 141 + 798 - 3791 = -548 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) La aceptación de un electrón por un átomo es un proceso con desprendimiento de energía, exotérmico, lo que pone de manifiesto que la AE1 sea negativa, mientras que la AE2, para vencer las repulsiones electrostáticas en la aceptación del segundo electrón, hay que comunicar energía, razón por la que AE2 ha de ser positiva.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -548 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Observa atentamente el siguiente diagrama entálpico (perfil de reacción) y contesta a las preguntas:

- ¿En cuántas etapas ocurre la reacción representada?
- Indica el valor numérico de la E_a de cada etapa.
- ¿Cuántos estados de transición hay en esta reacción y cuál es la energía de cada uno de ellos?
- ¿Qué etapa es la determinante de la velocidad de la reacción? Explica en qué se basa la respuesta.
- Calcula el valor de ΔH para la reacción directa y explica si dicha reacción es exotérmica o endotérmica.
- Explica si la adición de un catalizador efectivo afectará a la velocidad de la reacción global y a su ΔH .



Solución:

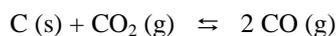
- La reacción ocurre en dos etapas:
- Para la primera etapa la $E_a = 2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para la segunda etapa $E_a = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Hay dos estados de transición (uno para cada etapa, son estados transitorios de máxima energía). La E del primero será de $22.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la del segundo de $27.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- La etapa determinante de la v de reacción será la más lenta, es decir, la que tenga una mayor energía de activación. Por tanto, se trata de la segunda etapa
- $\Delta H_{\text{(reacción directa)}} = 12.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es exotérmica, porque la energía de los productos es menor que la de los reactivos (ΔH es negativo)
- 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. En un recipiente cerrado a 27°C se encuentran 100 g de grafito en equilibrio con una mezcla de CO_2 (g) y CO (g), según la siguiente reacción: $\text{C (s)} + \text{CO}_2$ (g) \rightleftharpoons 2 CO (g) $K_p = 50$ a 27°C

- Calcula la presión parcial de cada gas sabiendo que la P_{total} en el equilibrio es de 5,5 atm.
- Calcula el valor de K_c para dicho equilibrio, a 27°C .
- Explica cómo variará la presión parcial de CO en los siguientes casos:
 - Si se adicionan al recipiente otros 100 g de grafito.
 - Si mediante un émbolo se reduce el volumen del recipiente.

Solución:

a) La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de las sustancias gaseosas. Si se designa por x la presión parcial de una de las sustancias, la presión parcial de la otra será la P_{total} menos x , es decir:



Presiones en equilibrio: $5.5 - x$ $2x$

Llevando estas presiones a la constante de equilibrio K_p se tiene:

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(2x)^2}{5.5 - x}, \Rightarrow 50 \cdot (5.5 - x) = 4x^2 \rightarrow 4x^2 + 50x - 275 = 0, \text{ que resuelta produce}$$

para x el valor $x = 4,13 \text{ atm}$.

Por tanto, en el equilibrio, la presión de cada gas es $P_{\text{CO}} = 4,13 \text{ atm}$ y $P_{\text{CO}_2} = 1,37 \text{ atm}$.

b) La constante de equilibrio K_c se obtiene de la relación entre las constantes K_p y K_c :

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles gaseosos entre los productos y reactivos, que en este caso es: $\Delta n = 2 - 1 = 1$.

$$\text{Luego, } K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = K_c \frac{50}{0,082 \cdot 300} = 2,03$$

c1) Como el grafito es un sólido y, por tanto, no interviene en la constante de equilibrio, su adición no modifica la presión de CO.

c ii) Una disminución del volumen del reactor hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que se produce un descenso del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, hacia la izquierda, disminuyendo por ello la presión del CO.

Resultado: a) $P_{\text{CO}} = 4,13 \text{ atm}$ y $P_{\text{CO}_2} = 1,37 \text{ atm}$; b) $K_c = 2,03$; ci) No cambia; ii) Disminuye.

5. a) Escribe los procesos ácido-base (disociación, hidrólisis) que tienen lugar al disolver las siguientes sustancias en agua, indicando adecuadamente si se trata o no de un equilibrio, y cómo será el pH de la disolución resultante (neutro, ácido o básico): i) NaOH; ii) HCl; iii) NH_3 ; iv) NaCl; v) NH_4Cl .

b) Indica cuál de las disoluciones anteriores será más ácida, y cuál más básica (suponiendo que se parte de cantidades equimolares de las sustancias).

Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) i) El NaOH es una base muy fuerte que en disolución se encuentra completamente disociada, $\text{NaOH (aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$, y al ser la $[\text{OH}^-]$ igual que la concentración de la disolución, el pH es básico, ($\text{pH} > 7$).

ii) El HCl es un ácido muy fuerte que se encuentra totalmente ionizado en disolución,

$\text{HCl (aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$, y al ser $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la misma que la de la disolución, el pH de la misma será $\text{pH} < 7$, siendo la disolución ácida.

iii) El NH_3 es una base muy débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente,

$\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$, siendo el $\text{pH} > 7$, básico, debido a la aparición de los iones hidróxidos.

iv) El NaCl es una sal que en disolución se encuentra totalmente ionizada, y al ser los iones Na^+ y Cl^- el ácido y bases conjugados muy débiles de la base NaOH y ácido HCl muy fuerte, no se hidrolizan, por lo que el $\text{pH} = 7$, neutro. $\text{NaCl (aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$.

v) El NH_4Cl ; es una sal que al igual que la anterior, en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada: $\text{NH}_4\text{Cl (aq)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$, pero al hidrolizarse el catión NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte, de la base débil NH_3 , y no sufrirla el anión Cl^- por ser la base conjugada muy débil del ácido fuerte HCl, la ecuación de hidrólisis del catión amonio es:

$\text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$ siendo la aparición de los iones oxonios, H_3O^+ , los que proporcionan a la disolución un $\text{pH} < 7$ ácido.

b) La disolución más ácida es la del HCl que es un ácido muy fuerte y con un pH inferior al que se obtiene en la hidrólisis del catión NH_4^+ .

La disolución más básica es la del NaOH, cuyo pH muy superior al que proporciona la disolución del NH_3 , base débil. .

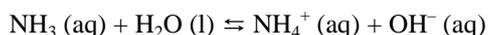
6. a) Calcula el grado de disociación de una disolución acuosa de $\text{NH}_3 \text{(aq)}$ ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) de concentración $c = 0,5 \text{ M}$.

b) El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA), de concentración $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ es $\text{pH} = 2,70$. Explica numéricamente si se trata de un ácido fuerte o débil.

c) Calcula la concentración de aniones hidroxilo, $[\text{OH}^-]$, en la disolución del apartado b).

Solución:

a) Siendo α el grado de disociación del amoniaco, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Concentraciones, inicio:	0,5	0	0
Concentración en equilibrio:	$0,5(1 - \alpha)$	$0,5\alpha$	$0,5\alpha$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_b , despreciando en el denominador α frente a 1 y operando se obtiene para α el valor:

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,5 \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,5}} \cdot 100 = 0,6 \%$$

b) Para conocer si se trata de un ácido fuerte o débil, se determina la $[H_3O^+]$ en la disolución, y comparándola con la del ácido se conoce si el ácido es fuerte o débil.

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{0,3} \cdot 10^{-3} = 1,99 \cdot 10^{-3}$. Al ser iguales la concentración de los iones oxonios y la de la disolución del ácido, ello indica que el ácido es fuerte.

c) Como en toda disolución se cumple que $pH + pOH = 14$, determinando el valor del pOH y procediendo como en el apartado anterior con el pH, se tiene:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,7 = 11,3, \text{ por lo que, } [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{0,7} \cdot 10^{-12} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M.}$$

Resultado: a) $\alpha = 0,6 \%$; b) Fuerte; c) $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar):



a) Indica cuál es el agente oxidante y el reductor, y cómo varían sus estados de oxidación.

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

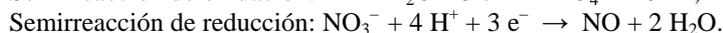
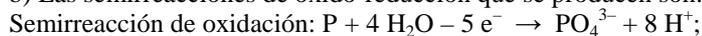
Solución:

a) El agente oxidante es el que provoca la oxidación de otro reduciéndose él, mientras que agente reductor es el que reduce a otro oxidándose él.

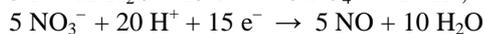
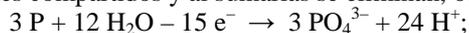
En la reacción propuesta, el agente oxidante es el NO_3^- (o el HNO_3), que oxida al P, reduciéndose él a NO, y el agente reductor es el P que reduce al NO_3^- o (HNO_3) a NO y se oxida él a PO_4^{3-} .

El estado de oxidación del nitrógeno pasa de +5 a -2, y el del fósforo pasa de 0 a +5.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación y por cinco la de reducción, se igualan los electrones compartidos y al sumarlas se eliminan, obteniéndose la ecuación iónica ajustada:



$3 P + 5 NO_3^- + 2 H_2O \rightarrow 3 PO_4^{3-} + 5 NO + 4 H^+$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, también queda esta ajustada: $3 P + 5 HNO_3 + 2 H_2O \rightarrow 3 H_3PO_4 + 5 NO$.

8. Considera una pila galvánica formada por un electrodo de Cu sumergido en una disolución acuosa 1M de $CuSO_4$ y por un electrodo de Zn sumergido en una disolución acuosa 1M de $ZnSO_4$.

a) Explica cuál de los electrodos actuará como cátodo y cuál como ánodo. Escribe las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de ellos, identificándolas como oxidación o reducción, y escribe también la reacción global de la pila.

b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila, y la variación de energía libre.

c) Explica brevemente si en este proceso se produce o se consume electricidad.

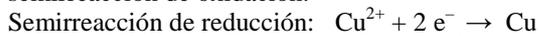
d) Razona si durante la reacción varía (y cómo) la masa de los electrodos.

Datos: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$; $F = 96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solución:

a) En toda pila se cumple que el electrodo con potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo, es el que actúa como ánodo, mientras que el electrodo con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo es el que actúa como cátodo.

Luego, el electrodo de cobre, el de mayor potencial estándar de reducción, (más positivo) es el que actúa como cátodo, y en él se produce la semirreacción de reducción, mientras que el electrodo de cinc, el de menor potencial estándar de reducción, (más negativo) actúa como ánodo y en él se produce la semirreacción de oxidación.



La reacción global de la pila es: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

b) La fuerza electromotriz es: $E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, y la variación de energía libre: $\Delta G^0 = -n \cdot E^0 \cdot F = -2 \cdot 1,10 \cdot 96.500 = -212.300 \text{ J} = -212,30 \text{ kJ}$

c) Al ser la reacción espontánea se produce electricidad.

d) En el proceso de reacción, en el cátodo se va depositando átomos de cobre por lo que aumenta su peso, mientras que el electrodo de cinc se va desprendiendo átomos de cinc al ir disolviéndose y el electrodo pierde peso.

Resultado: b) $E^0_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V}$; c) Se produce electricidad; d) El cátodo aumenta; el ánodo pierde.

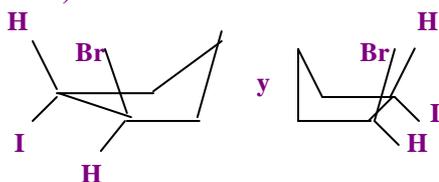
9. a) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes pares de compuestos e indica el tipo y subtipo de isomería que presentan entre sí:

i) etil vinil éter y alil metil éter

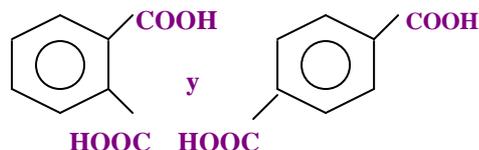
ii) but-1-eno y ciclobutano

b) Indica el tipo y subtipo de isomería que presentan los siguientes pares de compuestos:

i)



ii)



c) Indica el tipo de reacción orgánica (una sola palabra es suficiente):



d) Nombra las dos sustancias orgánicas que intervienen en la reacción anterior.

Solución:

a) i) $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$; Isomería de posición

ii) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ y Isomería de función.

b) i) Isomería óptica; ii) Isomería de posición

c) Adición, hidrogenación o reducción

d) Acetaldehído o etanal y etanol o alcohol etílico

10. a) Formula o nombra:

i) Estireno; ii) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$; iii) 3-metilpentanamida

b) Dado el compuesto $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$:

i) Nómbralo

ii) Explica si puede presentar algún tipo de isomería espacial (geométrica y/o óptica).

iii) Escribe la fórmula semidesarrollada de un isómero estructural de función.

iv) Escribe la ecuación química para la reacción de combustión del compuesto con O_2 .

v) Completa la siguiente reacción, con todos los productos mayoritarios esperados:

Eliminación: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3 + \text{H}^+ \text{ (cat.) } 180^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}$

Solución:

a) i) $\text{PhCH}=\text{CH}_2$; ii) octa-1,4,7-triino; iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CONH}_2$

b) i) 3-metilbutan-2-ol

ii) Sí puede presentar isomería óptica porque posee un carbono asimétrico (unido a cuatro sustituyentes diferentes).

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

iii) La fórmula molecular es $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Son posibles isómeros de función los siguientes éteres:



iv) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3 + 15/2 \text{ O}_2 \rightarrow 5 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$

v) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3 + \text{H}^+ \text{ (cat.) } 180^\circ\text{C} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$