

CUESTIÓN 1.- La configuración electrónica del último nivel energético de un elemento es $4s^2 4p^3$. De acuerdo con este dato:

- Deduce la situación de dicho elemento en la tabla periódica.
- Escribe los valores posibles de los números cuánticos para su último electrón.
- Deduce cuántos protones tiene un átomo de dicho elemento.
- Deduce los estados de oxidación más probables de este elemento.

Solución: Comprobado.

a) La ubicación de un elemento en la tabla periódica a partir de la configuración electrónica de su capa de valencia se realiza así:

1°.- El elemento pertenece al período que indica el número cuántico principal n .

2°.- El grupo en el que se encuentra se determina por los electrones situados en los orbitales s , p y d . Si el último orbital con electrones es el ns , el elemento se encuentra en el grupo 1 o 2 según contenga dicho orbital 1 o 2 electrones. Si el último orbital que se está completando es el $(n-1)d$, el elemento se encuentra situado en uno de los grupos 3 al 12, ($2 + n^\circ$ de electrones d), según contenga dicho orbital desde 1 a 10 electrones. El llenado de los orbitales np , ubica al elemento en uno de los grupos 13 a 18, ($12 + n^\circ$ de electrones p) según contenga dicho orbital 1 a 6 electrones.

De lo expuesto se deduce que el elemento propuesto se encuentra en el período 4, ($n = 4$), grupo 15 ($12 + 3$).

b) Los números cuánticos del último electrón situado en el orbital $4p_z$, suponiendo que el primer electrón se introduce con el número cuántico de espín $+\frac{1}{2}$ son: $(4, 1, 0, +\frac{1}{2})$.

c) La configuración electrónica de este elemento es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, y como para que el átomo sea neutro ha de tener el mismo número de protones en el núcleo que de electrones en la corteza, se deduce que este elemento contiene 33 protones.

d) Estado de oxidación de un elemento es el número de electrones que puede ganar o ceder para conseguir estructura electrónica estable del gas noble más próximo. Este elemento no metálico puede ganar 3 electrones o perderlos para completar o vaciar los orbitales $4p$, por lo que puede adquirir los números de oxidación ± 3 . $4p$; también puede perder los 5 electrones de los orbitales $4s$ y $4p$ y tomar el número de oxidación $+ 5$.

CUESTIÓN 2.- Para las siguientes especies: Br_2 , $NaCl$, H_2O y Fe .

- Razona el tipo de enlace presente en cada caso.
- Indica el tipo de interacción que debe romperse al fundir cada compuesto.
- ¿Cuál tendrá un menor punto de fusión?
- Razona que compuesto/s conducirá/n la corriente eléctrica en estado sólido, cuál/es lo hará/n en estado fundido y cuál/es no conducirá/n la corriente en ningún caso.

Solución: Comprobado.

a) Br_2 : elemento molecular no metálico en el que los átomos se unen por enlace covalente compartiendo un par de electrones.

$NaCl$: compuesto formado por la unión de un metal alcalino, Na , y un no metal halógeno, Cl , los cuales pierde (Na) y gana (Cl) un electrón para convertirse en los iones Na^+ y Cl^- con configuración electrónica estable de gas noble. Entre los iones aparece una fuerza atractiva de naturaleza electrostática que es la que se conoce como enlace iónico.

H_2O : En la molécula de agua, formada por dos elementos no metálicos, el H y el oxígeno se unen por medio de un enlace covalente, aportando cada uno un electrón al enlace.

Fe : el hierro es un metal y sus átomos se unen entre sí mediante un enlace metálico.

b) En el bromo en estado sólido sus moléculas se unen por débiles fuerzas de dispersión, que son las que hay que vencer para fundirlo.

En el cloruro de sodio, sólido cristalino, la interacción que hay que vencer para fundir el compuesto es la fuerza electrostática entre los iones, el enlace iónico.

En el agua en estado sólido hay que vencer las fuerzas electrostáticas (enlace de hidrógeno) que aparece entre moléculas vecinas.

En el hierro, sólido metálico, hay que vencer las interacciones debidas al enlace metálico.

c) De las sustancias propuestas la de menor punto de fusión es el Br₂, pues sus moléculas son las que están más débilmente unidas entre sí.

d) Los compuestos moleculares Br₂ y H₂O no conducen la corriente eléctrica en estado sólido ni fundidos. El hierro, por ser un metal y poseer bandas llenas o semillenas de electrones que se solapan o están próximas a bandas vacías, al permitir el tránsito de electrones entre ellas (moverse por el metal), conduce la corriente en estado sólido y el cloruro de sodio, formado por los iones Na⁺ y Cl⁻, la conduce en estado fundido.

CUESTIÓN 3.- El amoníaco reacciona a 298 K con oxígeno molecular y se oxida a monóxido de nitrógeno y agua, siendo su entalpía de reacción negativa.

- Formula la ecuación química correspondiente con coeficientes estequiométricos enteros.
- Escribe la expresión de la constante de equilibrio K_c.
- Razona cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión total a 298 K si son todos los compuestos gaseosos a excepción del agua que se encuentra en estado líquido.
- Explica razonadamente cómo se podría aumentar el valor de la constante de equilibrio.

Solución: Comprobado.

a) La ecuación química ajustada es: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

$$\text{b) } K_c = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$$

c) Al aumentar la presión disminuye el volumen y ante esta disminución de la capacidad del reactor, el sistema evoluciona, hasta alcanzar un nuevo equilibrio, haciendo reaccionar los reactivos, NH₃ y O₂ para obtener los productos de la reacción, pues en este miembro es donde aparece un menor número de moles gaseosos.

d) La variación del valor de K_c sólo puede producirse variando la temperatura, pues es el único factor que influye sobre la constante. Como lo que se pretende es aumentar el valor de K_c y la reacción es exotérmica, desprende calor, una disminución de la temperatura (retirada de calor) hace que el sistema se desplace en el sentido exotérmico, hacia la derecha, y al incrementarse la concentración de los productos disminuyendo la de los reactivos, aumenta el valor de K_c.

CUESTIÓN 4.- En disolución ácida, el ión dicromato, Cr₂O₇²⁻, oxida al ácido oxálico HOOC – COOH, a CO₂ según la reacción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$.

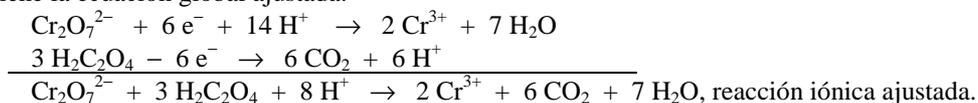
- Indica los estados de oxidación de todos los átomos en cada uno de los reactivos y productos de dicha reacción.
- Escribe y ajusta la semirreacción de oxidación y reducción.
- Ajusta la reacción global.
- Justifica si es espontánea o no en condiciones estándar.

Solución: Comprobado.

a) Reactivos: Cr₂O₇²⁻: Cr (+6); O (-2); H₂C₂O₄: H (+1); C (+3); O (-2).
Productos: Cr (+3); CO₂: C (+4); O (-2).

b) Semirreacción de oxidación: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+$
Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

c) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación global ajustada:



d) Haciendo ΔG° igual a cero en la expresión anterior, la temperatura que se obtiene al despejar T es la temperatura de ebullición del Br_2 líquido:

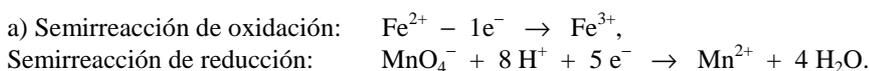
$$0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \Rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{93,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 331,65 \text{ K} = 58,65 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Resultado: a) $\Delta H^\circ = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta S^\circ = 93,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $\Delta G^\circ = 3,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; no es espontánea; d) T = 331,65 K o 58,65 °C.

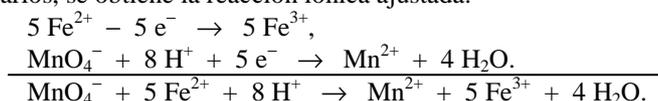
PROBLEMA 2.- Se sabe que el ión permanganato, MnO_4^- , oxida al hierro (II) a hierro (III), en presencia de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , reduciéndose él a Mn (II).

- Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción y la ecuación iónica global.
- ¿Qué volumen de KMnO_4 0,02 M se requiere para oxidar 40 mL de disolución 0,1 M de sulfato de hierro (II), FeSO_4 , en disolución de ácido sulfúrico.

Solución:* Comprobado.



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:



b) Para conocer el volumen de KMnO_4 que se necesita hay que conocer primero los moles de FeSO_4 contenidos en los 40 mL de disolución 0,1 M. Estos moles son:

$n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,004 \text{ moles}$, que son los que han de ser oxidados, y como de la reacción se desprende que 1 mol de KMnO_4 reacciona con 5 moles de FeSO_4 , con los moles anteriormente obtenidos reaccionarán: $0,004 \text{ moles } \text{FeSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{5 \text{ moles } \text{FeSO}_4} = 0,0008 \text{ moles de } \text{KMnO}_4$,

que se encuentran disueltos en el volumen: $V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,0008 \text{ moles}}{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL}$.

Resultado: b) 40 mL.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Sabiendo que la energía que posee el electrón de un átomo de hidrógeno en su estado fundamental es 13,625 eV, calcula:

- La frecuencia de la radiación necesaria para ionizar el hidrógeno.
- La longitud de onda en nm y la frecuencia de la radiación emitida cuando el electrón pasa del nivel $n = 4$ al $n = 2$.

DATOS: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:* Comprobado.

a) La energía del electrón es la que hay que comunicar al átomo para proceder a su ionización. La frecuencia de la radiación con ese contenido energético se obtiene de la expresión:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{13,625 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ (Hz)}.$$

b) Con la energía del electrón puede determinarse la energía de los niveles de caída y llegada, y así determinar la energía de la radiación emitida.

La energía de los niveles se obtiene de la expresión: $E = -\frac{B}{n^2}$, siendo B la energía del electrón y n el nivel cuya energía se quiere determinar. El signo - indica que la energía es desprendida.

La energía de los niveles 4, caída, y 2, llegada, son:

$$E_{\text{nivel de caída}} = -13,625 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1}{4^2} = -1,36 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$E_{\text{nivel de llegada}} = -13,625 \text{ eV} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1}{2^2} = -5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$\Delta E = E_{\text{nivel de llegada}} - E_{\text{nivel de caída}} = -5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J} - (-1,36 \cdot 10^{-19} \text{ J}) = -4,09 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$\text{Como } \Delta E = h \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{4,09 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 6,18 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ (Hz)}. \text{ El signo menos de la}$$

energía no se ha tenido en cuenta por referirse sólo a la indicación de energía de emitida.

$$\text{La longitud de onda de la radiación es: } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{6,18 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} \cdot \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 485 \text{ nm.}$$

Resultado: a) $\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (Hz); b) $\nu = 6,18 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (Hz); $\lambda = 485 \text{ nm}$.

PROBLEMA 2.- Una disolución contiene 0,376 g de fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, por cada 100 mL. Sabiendo que el fenol se puede comportar como ácido débil monoprótico y que el valor de su K_a es $1 \cdot 10^{-10}$, calcula:

- Las concentraciones finales de fenol y fenolato presentes en la disolución, así como el pH y el porcentaje de ionización del fenol.
- El volumen de disolución de hidróxido de sodio 0,2 M que se necesitaría para valorar (neutralizar) 25 mL de disolución de fenol.

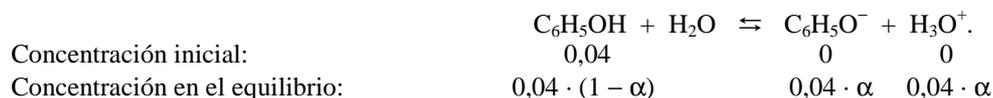
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución: Comprobado.

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución es: } M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{litros disolución}} = \frac{0,376 \text{ g}}{94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{0,1 \text{ L}} = 0,04 \text{ M.}$$

Las concentraciones iniciales y finales de las distintas especies en el equilibrio de ionización, siendo α el grado de ionización, son:



y sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida del fenol, despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1, y operando:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} \Rightarrow 1 \cdot 10^{-10} = \frac{0,04^2 \cdot \alpha^2}{0,04 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-10}}{0,04}} = 5 \cdot 10^{-5}, \text{ que expresado}$$

en tanto por ciento es: $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \%$.

Las concentraciones de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ en el equilibrio son:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,04 \cdot (1 - 0,00005) = 0,039998 \text{ M}; \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = 0,04 \cdot 0,00005 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

La concentración de H_3O^+ es la misma que la de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, es decir, $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-6} = 6 - \log 2 = 6 - 0,3 = 5,7$.

b) El número de moles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ presentes en el volumen que se toma de disolución son:

$n = M \cdot V = 0,04 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$, y al transcurrir la reacción de neutralización mol a mol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$:

el volumen de disolución de NaOH que contiene esos moles es:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,005 \text{ L} = 5 \text{ mL.}$$

Resultado: a) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,039998 \text{ M}$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \%$; $\text{pH} = 5,7$; b) 5 mL.