

QUÍMICA JUNIO 2021

BLOQUE A: FORMULACIÓN

(A1) Tricloruro de uranio UCl_3
Carbonato de bario $BaCO_3$
Óxido de vanadio (V) V_2O_5

PbH_4 plomo
Hidruro de plomo (IV) o Tetrahidruro de-
 $Fe_3(MO_4)_2$ Fosfato de hierro (II)
 HNO_3 Ácido nítrico

(A2) Bromato de potasio $KBrO_3$
Hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$
4-Metilfenol $CH_3-C_6H_4-OH$

H_2SO_3 Ácido sulfuroso
 TiO_2 Dióxido de titanio u óxido de titanio (IV)
 $(CH_3)_2CHCH_2CHO$ 3-Metilbutanal

BLOQUE B: CUESTIONES

(B1) Conteste a las siguientes cuestiones relativas a un átomo con $Z=7, A=14$.
a) Indique el número de protones, electrones, neutrones.

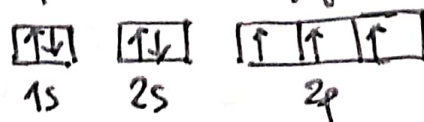
El número atómico Z de un elemento es el número de protones que contienen los núcleos de sus átomos. El número másico A es la suma de los protones y neutrones del núcleo; por tanto, el número de neutrones es $A-Z$. Para los átomos neutros, el número de electrones coincide también con Z .

El elemento con $Z=7$ es el N, que tiene 7 protones en el núcleo. El isótopo $^{14}_7N$ contiene $14-7=7$ neutrones en el núcleo, y en su estado neutro el N presenta 7 e^- en la corteza.

b) Escriba su configuración electrónica e indique el nº de e^- desapareados en su estado fundamental.

La configuración electrónica es una descripción esquemática de la distribución de los e^- en los niveles y orbitales del átomo, y por tanto de su estado energético. La configuración fundamental es aquella en que los electrones presentan la mínima energía posible (o sea, ocupan los orbitales más bajos en energía).

$N (Z=7): 1s^2 2s^2 2p^3 \dots$ para visualizar los e^- desapareados, intentaremos representar la configuración en "cajitas":



Tiene 3 e^- desapareados.

c) Retorne el n° máximo de electrones para los que $n=2, l=0, m=0$.

Los n°^o c^ol son 4 parámetros que describen el comportamiento y estado de energía de los e⁻ dentro del átomo: n (n°^o principal) indica la capa o nivel de energía, y toma valores naturales: 1, 2, 3...; l (n°^o secundario) designa la subcapa o subnivel, y toma valores de 0... $n-1$; m (n°^o magnético) designa al orbital dentro de cada subcapa, y toma valores: $-l \dots 0 \dots +l$; y s (n°^o spin) para cada e⁻ vale $\pm 1/2$.

El principio de exclusión o P° de Pauli establece que dos e⁻ de un mismo átomo no pueden presentar idénticos valores para todos los 4 n°^o c^ol, por lo que en cada orbital caben sólo 2e⁻ (uno con $s=+1/2$, otro con $s=-1/2$).

Los números $n=2, l=0, m=0$, especifican al único orbital presente en la subcapa 2s por lo tanto sólo puede haber 2e⁻ que reúnan estos 3 valores de n, l, m , y que necesariamente difieran en el valor de s : $(2, 0, 0, +1/2)$ y $(2, 0, 0, -1/2)$

(B2) Dada la reacción a 25°C, 1 atm: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ $\Delta H = 180 \text{ kJ}$,
razone si son verdaderas o falsas las afirmaciones:

a) La K_p se duplica si se duplica la p ?

FALSO: la K_p sólo depende de la T , no se modifica su valor al modificar otras condiciones experimentales de la reacción.

b) El sentido de la reacción se favorece hacia la izquierda si se aumenta la temperatura?

El Principio de LeChâtelier describe cómo las condiciones afectan al equilibrio químico: cuando en un sistema en equilibrio se modifican las C , la p total o la T , el sistema responde evolucionando espontáneamente en el sentido en que se opone al cambio.

Si se aumenta la temperatura el sistema tenderá a bajarla, y por tanto evolucionará en el sentido endotérmico de la reacción, es decir, hacia productos. El enunciado es FALSO.

c) El valor de la constante de equilibrio depende del catalizador utilizado?

FALSO: un catalizador proporciona un mecanismo de reacción alternativo que transcurre con una E_a menor, y por tanto aumenta la velocidad de la reacción (tanto para la reacción directa como para la inversa). No modifica el estado de equilibrio, sólo hace que se alcance antes.

La K del equilibrio sólo se modifica si cambia la T.

B3) Sean las moléculas BF₃, PH₃, CH₄.

a) Razone en cuál de ellas el átomo central presenta un par de e⁻ sin compartir.

El modelo de Lewis predice a partir de las configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los átomos cuántos e⁻ se comparten (enlaces) y cuántos no se comparten (pares no-compartidos).

Usando el algoritmo V-N-C-S:

BF₃	B: 2s ² p ¹ ... 3e ⁻	B [*] : 6e ⁻ (excepción)	C = 30 - 24 = 6e ⁻ (3 enlaces)	$\begin{array}{c} \overline{\text{F}} \\ \\ \overline{\text{F}} - \text{B} - \overline{\text{F}} \\ \\ \overline{\text{F}} \end{array}$
	3F: 2s ² p ⁵ ... 3x7 = 21e ⁻	3F: 3x8 = 24e ⁻	S = 24 - 6 = 18e ⁻ (9 pares)	
	V = 24e ⁻ disponibles	N = 30e ⁻ necesarios		

El B no presenta pares no-compartidos.

PH₃	P: 3s ² p ³ ... 5e ⁻	P: 8e ⁻	C = 14 - 8 = 6e ⁻ (3 enlaces)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{P} - \text{H} \\ \\ \text{---} \end{array}$
	3H: s ¹ ... 3x1 = 3e ⁻	3H: 3x2 = 6e ⁻ (excepción)	S = 9e ⁻ - 6e ⁻ = 2e ⁻ (1 par)	
	V = 8e ⁻ disponibles	N = 14e ⁻ necesarios		

El P en el PH₃ presenta 1 par no-compartido.

CH₄	C: 2s ² p ² : 4e ⁻	C: 8e ⁻	C = N - V = 16 - 8 = 8e ⁻ (4 enlaces)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
	4H: s ¹ : 4x1 = 4e ⁻	4H: 4x1 = 8e ⁻ (exp.)	S = V - C = 8 - 8 = 0	
	V = 8e ⁻ disponibles	N = 16e ⁻ necesarios		

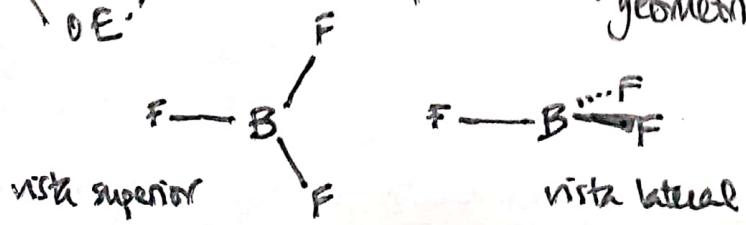
El C del CH₄ tampoco tiene pares sin compartir.

b) Justifique la geometría del BF₃ y PH₃ según la TPECV.

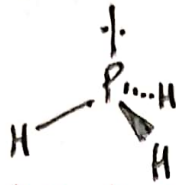
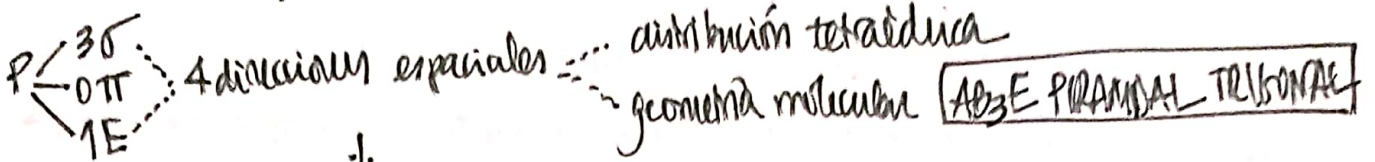
La Teoría de RPECV predice la geometría molecular más estable posible para una molécula, como aquella en que las nubes electrónicas de la capa de valencia del átomo central se alejan lo máximo posible en distancia angular, para minimizar la E_p de repulsión interelectrónica.

El B en el BF₃ forma 3 enlaces σ y no tiene pares no-compartidos:

B $\left\{ \begin{array}{l} 3\sigma \\ 0\pi \\ 0E \end{array} \right.$ 3 direcciones espaciales :: distribución: TRIGONAL PLANA
 geometría **AB₃ TRIGONAL PLANA**



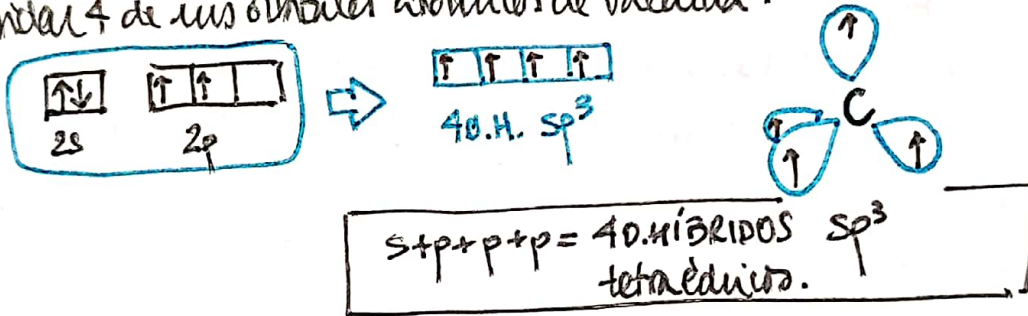
El P en el PH_3 forma 3 enlaces σ con los 3H, y aloja un par no-compartido.



c) Indique la hibridación que presenta el átomo central en el CH_4 .

El modelo de hibridación predice cómo los orbitales atómicos se combinan para formar nuevas funciones de onda (orbitales híbridos) con la disposición y energía adecuadas para formar las geometrías moleculares estables descritas por el modelo de RPECV.

Para formar 4 enlaces σ de disposición tetraédica e igual energía, el C necesita 4 orbitales híbridos tetraédicos. Para obtenerlos, tiene que mezclar o hibridar 4 de sus orbitales atómicos de valencia:



(BA) Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La primera energía de ionización del magnesio es menor que la del sodio.

La energía de ionización es el trabajo mínimo necesario para extraer un electrón de un átomo neutro, aislado, en estado gaseoso y fundamental, de un elemento: $A(g) + E_I \rightarrow A^+(g) + 1e^-$.

Es una propiedad periódica que en la Tabla Periódica varía así: entre elementos del mismo grupo disminuye con Z , y entre elementos del mismo periodo aumenta con Z .

Como el Na ($Z=11$) y el Mg ($Z=12$) son del mismo periodo, el de mayor E_I es el Mg. Por tanto el enunciado es FALSO.

b) En los elementos del grupo 2 el radio iónico es mayor que el atómico. Los elementos del grupo 2 tienen configuración ns^2 en estado neutro, y por tanto el ion más estable que pueden formar (y más estable) es el catión divalente, ya que así adquieren configuración electrónica de gas noble.

Los cationes de un elemento presentan la misma atracción nuclear pero menores repulsiones interelectrónicas, en relación al átomo neutro. Por tanto, el radio del catión es MENOR que el radio del átomo neutro.
Pero el enunciado es FALSO.

c) En general, los elementos del grupo 1 tienen electronegatividad baja. La electronegatividad es la tendencia de los átomos de un elemento a atraer hacia sí los electrones del enlace. Esta propiedad periódica varía en la Tabla así: entre elementos del mismo grupo disminuye con Z , y entre los del mismo periodo aumenta con Z . En general, varía como el carácter no-metálico.
Como los elementos del grupo 1 (salvo el H) son metales, presentan baja electronegatividad. VERDADERO.

B5) Entre las disoluciones de igual concentración de: NH_3 , NaCl , NaOH , NH_4Cl :

a) cuál tiene el pH más alto?

El pH es una medida del carácter ácido o básico de las disoluciones, consistiendo en el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración del $[\text{H}_3\text{O}^+]$. En agua, varía entre 0-14, siendo >7 para disoluciones básicas, $=7$ para neutras, <7 para ácidas.

La disolución de mayor pH será la más básica, por tanto la de NaOH ya que es la única base fuerte entre las sustancias que se listan.

NH_3 es base débil: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{pH BÁSICO MODERADO}$.

NaOH es base fuerte: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{pH MUY BÁSICO}$

NaCl es una sal que no se hidroliza (disol. neutra) (sal de ácid. fuerte y base fuerte)

NH_4Cl es una sal de base débil y ácido fuerte, que se hidroliza dando pH ácido.

b) cuál tiene $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$?

El equilibrio iónico del agua: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, $K_w = 10^{-14}$

establece que en las disoluciones acuosas las concentraciones $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ varían recíprocamente, ya que el producto iónico debe permanecer constante a $T = \text{cte}$: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

La $[\text{OH}^-]$ será $< 10^{-7} \text{ M}$ cuando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sea mayor que 10^{-7} M , es decir, a pH ácido

Entre las sustancias citadas, la única que da lugar a pH ácido en disolución

aniosa es el NH_4Cl , que se hidroliza según: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Todas las sales están formadas por un catión que es el ácido conjugado de una base, y un anión que es base conjugada de un ácido. Y para todos los pares conjugados ácido-base en agua se verifica que $K_a \cdot K_b = K_w$, cuanto más fuerte es uno, más débil es su conjugado. Si un ácido o base es fuerte su conjugado es superdébil o nulo, y si es débil, su conjugado también es débil.

Como el NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil, $K_b \sim 1.8 \cdot 10^{-5}$), es un ácido débil ($K_a \sim 5.6 \cdot 10^{-10}$) que cederá H^+ al agua.

c) en cuál de ellas $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Esta condición se da sólo en disoluciones neutras: En la de NaCl , ya que esta sal no se hidroliza, al proceder de la neutralización entre ácido fuerte y base fuerte. Ni el ion Na^+ ni el Cl^- tienen la capacidad de intercambiar H^+ con el agua, por eso las disoluciones de NaCl son neutras.

GUILLEMO ESTIVILL
CLASES PARTICULARES
DE QUÍMICA
675 890 160

B6) Para el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ escriba la fórmula de:

a) un isómero que contenga un grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$):

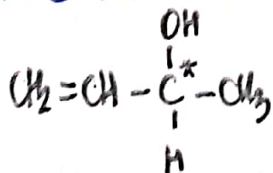
Un isómero es otro compuesto orgánico con la misma F.M. pero diferente estructura. Si presenta un grupo funcional diferente, decimos que es un ISÓMERO DE FUNCIÓN.

El but-3-en-1-ol tiene fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ como el butanal o la butanona: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ butanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ butanona

El grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ cuando está en extremo de cadena da lugar al grupo aldehído, y a mitad de cadena al grupo cetona.

b) un isómero que presente isomería óptica:

La isomería óptica es la relación entre isómeros que se diferencian en la distribución espacial de sus sustituyentes alrededor de un C quiral o asimétrico, que es un C con 4 sustituyentes diferentes en sus cuatro valencias.



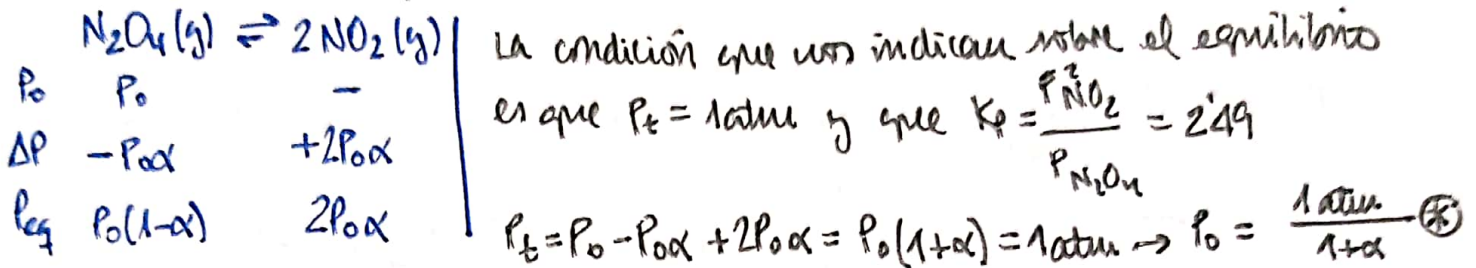
El but-3-en-2-ol tiene un C asimétrico (el C-2) y por tanto presenta isomería óptica.
F.M.: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

BLOQUE C: PROBLEMAS

(C1) Para la reacción de disociación del $N_2O_4(g)$, K_p vale 2'49 @ $60^\circ C$.

a) Sabiendo que $P_{t,eq} = 1 \text{ atm}$, calcule el grado de disociación del N_2O_4 a esta temperatura y sus p parciales. $T = 60^\circ C = 333K$.

Se trata de un equilibrio homogéneo de disociación en estado gas:



$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(2P_0\alpha)^2}{P_0(1-\alpha)} = \frac{4P_0^2\alpha^2}{P_0(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 2'49$$

$$4\alpha^2 = 2'49 - 2'49\alpha^2; 6'49\alpha^2 = 2'49; \alpha^2 = \frac{2'49}{6'49} = 0'384; \alpha = 0'619$$

$$P_0 = \frac{1 \text{ atm}}{1+\alpha} = \frac{1 \text{ atm}}{1'619} = 0'618 \text{ atm inicial}$$

$$P_{N_2O_4,eq} = 0'618 \cdot 0'381 = 0'235 \text{ atm} \quad \text{y} \quad P_{NO_2} = 0'765 \text{ atm}$$

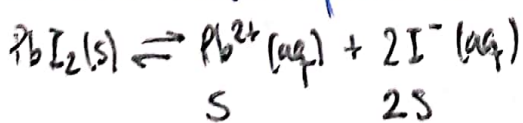
b) Determine el valor de K_c .

La relación entre K_p y K_c es: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, siendo Δn : variación de moles de gas.

$$\Delta n = 2 - 1 = +1; K_p = K_c RT; K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{2'49}{0'082 \cdot 333} = 0'912$$

(C2) Una disolución saturada de PbI_2 en agua tiene una concentración de $0'56 \text{ g L}^{-1}$. Calcule: a) el producto de solubilidad del PbI_2 .

La solubilidad es la concentración máxima que alcanza un soluto en un medio a una temperatura dada. El producto de solubilidad K_s es la constante del equilibrio de solubilidad correspondiente.



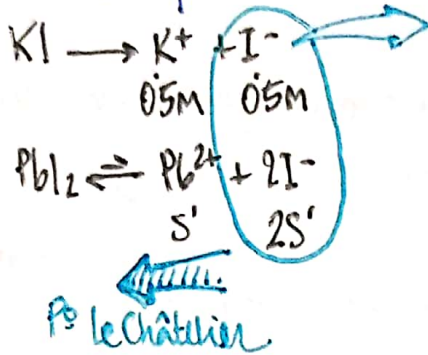
$$S = \text{solubilidad} = \frac{0'56 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{L \cdot 461 \text{ g}} = 1'21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 = 7'17 \cdot 10^{-9}$$

$$PM \left\{ \begin{array}{l} 207 \\ 254 \\ 461 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

b) La solubilidad del PbI_2 a la misma temperatura en una disolución 0.5M de KI?

El KI es una sal bastante soluble, que está completamente disociada. El incremento de la $[I^-]$ desplaza el equilibrio de solubilidad del PbI_2 hacia la formación del sólido, conforme al principio de LeChâtelier.



$$[I^-]_{total} = 0.5M + 2s' \approx 0.5M$$

ya que $s' \ll s \ll 0.5M$.

La condición de equilibrio queda, aplicando esta aproximación:

$$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 \rightarrow 7.17 \cdot 10^{-9} \approx s' \cdot (0.5)^2$$

$$\text{Luego } s' \approx \frac{7.17 \cdot 10^{-9}}{0.25} = \boxed{2.87 \cdot 10^{-8} M}$$

La solubilidad disminuye en mas:

40000 veces!! Esta disminución de la solubilidad se debe a la presencia de otro electrolito que por disociación libera algunos de los mismos iones que nuestro electrolito poco soluble se conoce como EFECTO DEL ION COMUN.

(C3) Se prepara 250 ml de disolución HCl a partir de 2ml de disolución HCl comercial $d = 1.38 \text{ g/ml}$, $R = 33\%$.

$$HCl \left\{ \begin{array}{l} 35.5 \\ 36.5 \text{ g/ml} \end{array} \right.$$

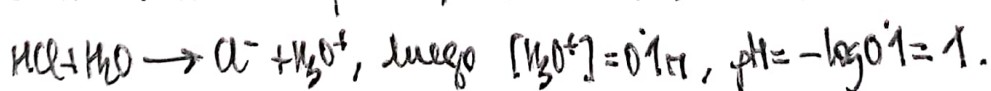
a) cuál es la molaridad y el pH de la disolución preparada?

Este es un sencillo cálculo de dilución.

La disolución preparada contiene tanto soluto como había en los 2ml tomados de la comercial de partida:

$$2 \text{ ml} \frac{1.38 \text{ g/ml}}{1 \text{ ml}} \frac{33 \text{ g HCl}}{100 \text{ g total}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 0.025 \text{ mol HCl} \rightarrow M_2 = \frac{n}{V} = \frac{0.025 \text{ mol}}{0.25 \text{ L}} = \boxed{0.1 M}$$

El HCl es un ácido fuerte que en disolución está totalmente disociado:



pH
muy ácido

b) qué volumen de disolución $Ca(OH)_2$ 0.02M es necesario para neutralizar 100 ml de la disolución preparada, diluida?

Los ácidos y bases dan sales por la reacción de neutralización $2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$

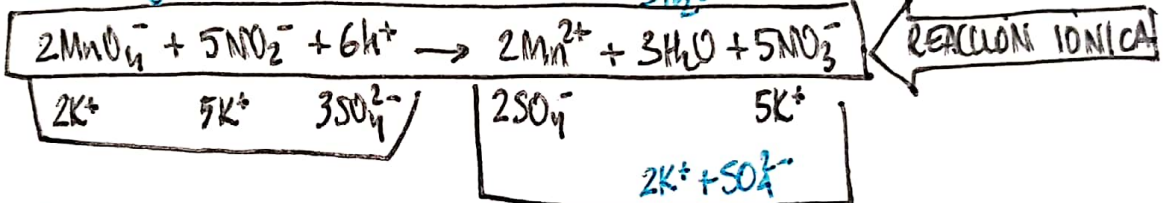
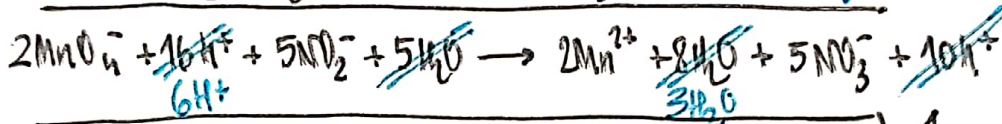
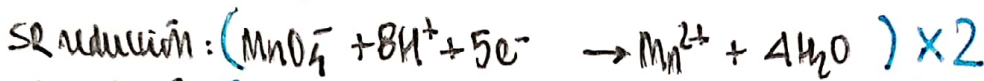
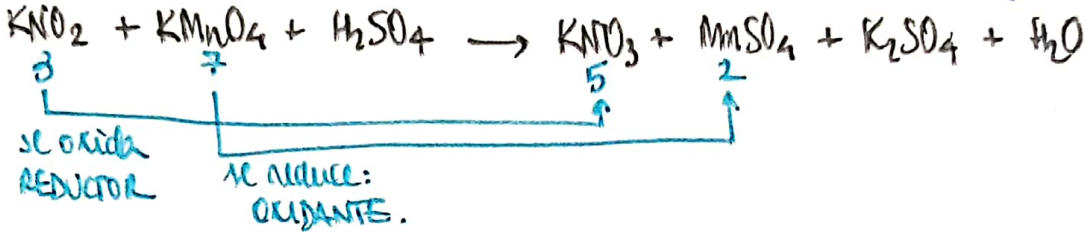
$$0.1 \text{ L} \frac{0.1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2 \text{ mol HCl}} \frac{1 \text{ L}}{0.02 \text{ mol } Ca(OH)_2} = 0.25 \text{ L} = \boxed{250 \text{ ml}}$$

(C4) Una muestra de 3.25g KNO_2 impuro, disuelta en agua acidificada con H_2SO_4 , se hace reaccionar con KMnO_4 : $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

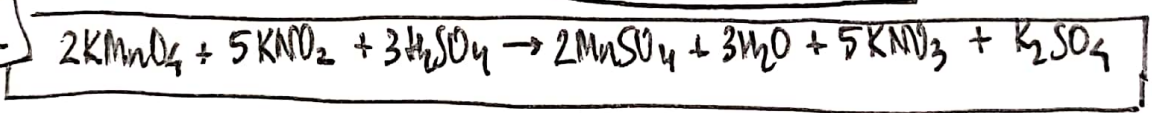
a) ajuste las reacciones iónica y molecular

b) calcule la riqueza del KNO_2 si se han consumidos 50 ml KMnO_4 0.2M.

a) En las reacciones de oxidación-reducción dos especies intercambian electrones: la que gana e^- se reduce, es el oxidante; y la que pierde e^- se oxida y es el reductor.



MOLECULAR



b) Cálculo estequiométrico sencillo: $R(\%) = \frac{M(g) \text{ KNO}_2 \text{ puro}}{M(g) \text{ total}} \times 100\%$

$$0.050\text{L} \cdot \frac{0.2 \text{ mol KMnO}_4}{1\text{L}} \cdot \frac{5 \text{ mol KNO}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{85\text{g KNO}_2 \text{ puro}}{1 \text{ mol KNO}_2} = \boxed{2.125 \text{ g KNO}_2 \text{ puro}}$$

$$\begin{array}{r} \text{KNO}_2 \\ 39 \\ 14 \\ \hline 32 \\ \hline 85\text{g/mol} \end{array}$$

$$R(\%) = \frac{2.125 \text{ g puro}}{3.25 \text{ g total}} \times 100\% = \boxed{65.4\%}$$