

CUESTIÓN 1A. - Para la reacción química en fase gaseosa $2 \text{ NO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$, se obtuvieron los siguientes valores de velocidades iniciales a 25 °C:

Experimento	$[\text{O}_2]_0 \text{ M}$	$[\text{NO}]_0 \text{ M}$	Velocidad inicial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
2	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
3	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$

Determina la ecuación de velocidad para la reacción, indicando el orden de reacción parcial respecto del NO (g) y del O₂ (g).

Solución:

La ecuación general de la velocidad para la reacción dada es: $v = k \cdot [\text{O}_2]^\alpha \cdot [\text{NO}]^\beta$.

Para determinar el orden del reactivo O₂ se toman las experiencias 2 y 3. Se observa, que al incrementar la concentración del reactivo O₂, manteniendo constante la del NO, crece muchísimo la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 3, se halla el orden de reacción del reactivo O₂:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [\text{O}_2]^\alpha \cdot [\text{NO}]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{6,0 \cdot 10^{-5}}{3,0 \cdot 10^{-6}} = \frac{k \cdot (1,44 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (2,61 \cdot 10^{-3})^\beta}{k \cdot (7,0 \cdot 10^{-5})^\alpha \cdot (2,61 \cdot 10^{-3})^\beta} \Rightarrow 20 = 20,57^\alpha \approx 20^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo O₂ es 1.

Procediendo igual para las experiencias 1 y 2 se determina el orden respecto al reactivo NO.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo NO:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^\beta$; velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$

$$\frac{6,0 \cdot 10^{-5}}{5,9 \cdot 10^{-7}} = \frac{k \cdot (1,44 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (2,61 \cdot 10^{-3})^\beta}{k \cdot (1,44 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (1,59 \cdot 10^{-4})^\beta} \Rightarrow 101,7 = 10,08^\beta, \text{ y tomando logaritmo se tiene:}$$

$$\log 101,7 = \beta \cdot \log 10,08 \text{ de donde } \beta = \frac{2}{1} = 2.$$

PROBLEMA 1B.- A 375 K, la constante de equilibrio, K_p, de la reacción $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$ es 2,4, cuando las presiones se expresan en atmósferas. En un recipiente de 1 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se colocan 6,7 g de SO₂Cl₂ (g) y se eleva la temperatura a 375 K. Calcula la presión parcial de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa en equilibrio a 375 K.

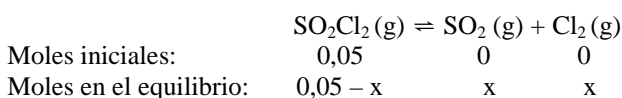
DATOS: A_r (S) = 32 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Cl) = 35,45 u; R = 0,082 atm · L · K⁻¹ · mol⁻¹.

Solución:

a) Los moles iniciales de SO₂Cl₂ (g) que se introducen en el reactor son:

$$n(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 6,7 \text{ g de SO}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{134,9 \text{ g}} = 0,05 \text{ moles.}$$

Suponiendo que del compuesto SO₂Cl₂ se descompongan x moles, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Al ser el volumen del reactor 1 L, las concentraciones de las especies en el equilibrio coinciden en valor con sus moles.

El valor de "x" se determina a partir del valor de K_c, que se obtiene de su relación con K_p:

$K_c = K_p \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{-\Delta n}$ y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, $K_c = 2,4 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 375 \text{ K})^{-1} = 0,078 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; y sustituyendo las concentraciones de las especies en la expresión de K_c:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} \Rightarrow 0,078 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{x^2}{0,05 - x} \Rightarrow x^2 + 0,078 \cdot x - 0,078 \cdot 0,05 = 0, \text{ que resuelta da}$$

dos soluciones, una negativa que se desprecia por carecer de sentido, y otra positiva que es la solución

real: $x = 0,0345 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, que corresponde a los moles de SO_2 y Cl_2 en el equilibrio, siendo los moles de SO_2Cl_2 $0,05 - 0,0345 = 0,0155$ moles.

Las presiones parciales de cada gas se obtienen de la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0155 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 375 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,48 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0345 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 375 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,06 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $P_p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 0,48 \text{ atm}$; $P_p(\text{SO}_2) = P_p(\text{Cl}_2) = 1,06 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2A.- Se diluyen 25 mL de una disolución acuosa de amoníaco, NH_3 , 0,2 M, con agua hasta un volumen final de disolución de 500 mL a 25 °C. Calcula:

a) El grado de disociación del amoníaco en la disolución resultante de la dilución.

b) El pH de la disolución resultante de la dilución.

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

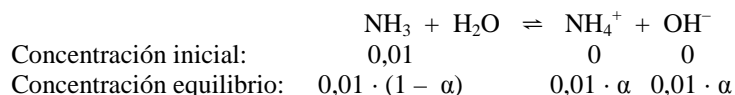
Solución:

a) Los moles de amoníaco en los 25 mL de disolución 0,2 M son:

$n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,005$ moles, que se diluyen hasta un volumen de

500 mL, siendo la concentración de la nueva disolución: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$.

Siendo α el grado de disociación del amoníaco, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



que sustituidas en la constante de basicidad del amoníaco, despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1 y operando, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01^2 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow 0,01 \cdot \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta da}$$

para α el resultado: $\alpha = 4,24 \cdot 10^{-2} = 4,24 \%$.

b) La concentración de iones hidróxidos es: $[\text{OH}^-] = 0,01 \cdot 4,24 \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, siendo el pOH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 4,24 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 4,24 = 4 - 0,63 = 3,37$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

Resultado: a) $\alpha = 4,24 \%$; b) $\text{pH} = 10,63$.

CUESTIÓN 2B.- Cuando se mezclan disoluciones acuosas de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y de ácido clorhídrico, HCl , se genera cloruro de cromo (III), CrCl_3 , y cloruro de potasio, KCl , y se observa el desprendimiento gaseoso de cloro, Cl_2 .

a) Escribe y ajusta, por el método del ion-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar.

b) Indica el compuesto que actúa como oxidante y el que actúa como reductor.

Solución:

a) La ecuación iónica que se produce es: $\text{Cl}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cr}^{3+}$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar son:

Oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

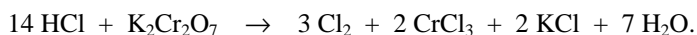
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:

Oxidación: $6 \text{Cl}^- - 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cl}_2$

Reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

$6 \text{Cl}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 14 H^+ pertenecen al ácido clorhídrico, y hay que incluir el potasio, se tiene la ecuación molecular ajustada:



b) Oxidante es la especie que produce la oxidación de otra reduciéndose ella, mientras que reductora es la especie que provoca la reducción de otra oxidándose ella.

La especie que actúa como oxidante en la reacción es el dicromato de potásico, que se reduce a cromo (II), mientras que la que actúa como reductora es el ácido clorhídrico, que se oxida a cloro molecular.

PROBLEMA 2B.- a1) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de la disolución acuosa resultante de la neutralización exacta de una disolución acuosa de ácido acético, CH_3COOH , con una disolución acuosa de hidróxido sódico, NaOH .

a2) Propón, de forma razonada, qué indicador de los recogidos en la siguiente tabla utilizaría para detectar el punto final de la neutralización.

Indicador	Color en medio H^+	Intervalo pH cambio color	Color en medio OH^-
Naranja de metilo	Rojo	3,2-4,4	Amarillo anaranjado
Fenolftaleína	Incoloro	8,2-10,0	Rosa

b) Para determinar el contenido en ácido acético (CH_3COOH) del vinagre, 20 mL de vinagre se diluyen con agua hasta obtener un volumen final de 50 mL. La neutralización exacta de esta disolución consume 40 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH 0,1 M. Determina la concentración molar del ácido acético en el vinagre comercial.

Solución:

a1) La reacción de neutralización produce la sal CH_3COONa que se encuentra totalmente ionizada. El catión Na^+ es el ácido conjugado, extremadamente débil, de la base muy fuerte NaOH , mientras que el anión CH_3COO^- es la base conjugada, relativamente fuerte, del ácido débil CH_3COOH , que sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y la aparición de los iones hidróxidos son los responsables del carácter básico de la disolución.

a2) El más adecuado para utilizar en una reacción de neutralización es el que presenta la zona de viraje más próxima a la neutralidad. En este supuesto, la fenolftaleína.

b) La ecuación de neutralización es: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia que su estequiometría es 1 a 1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base.

Los moles de base que se consumen son: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,004$, que son los moles que han de encontrarse disueltos en los 50 mL de disolución de vinagre que se neutraliza, y también en los 20 mL de vinagre comercial, siendo su concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,004 \text{ moles}}{0,020 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}.$$

Resultado: a1) Básica; a2) Fenolftaleína; b) 0,2 M (vinagre).

CUESTIÓN 4A.- a) Las siguientes configuraciones electrónicas representan estados excitados de los átomos:

i) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3d^2$; ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} 4p^3 5s^2$. Para cada caso escriba la configuración electrónica del estado fundamental e indique el bloque de la tabla periódica al que pertenece cada elemento. Justifique las respuestas.

b) Los valores de electronegatividad en la escala de Pauling de los átomos C, H y N son 2,5; 2,1 y 3,0, respectivamente. A partir de estos datos y de la geometría de la molécula deduzca el carácter polar o no polar de la molécula HCN , que presenta una geometría molecular lineal.

Solución:

i.- Configuración electrónica en estado excitado: $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3d^2$.

El orden creciente de energía de los orbitales es el que indica la configuración electrónica de los elementos, es decir, el orbital $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d$, luego, se irán ocupando completamente con electrones en primer lugar los orbitales 1s, seguido del 2s y a continuación, los 2p, 3s y 3p, quedando por último los 3d si hay suficiente número de electrones.

La configuración electrónica en estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

El elemento pertenece al bloque s de la tabla periódica, puesto que sus dos electrones de valencia se encuentran en el orbital 3s.

ii.- Configuración electrónica en estado excitado: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} 4p^3 5s^2$.

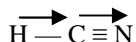
Como en el caso anterior, se van ocupando los orbitales con menor contenido energético, los electrones irán ocupando los orbitales con menor contenido energético hasta situar el último electrón. El orden de ocupación de los orbitales será: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$ y $5s$,

La configuración electrónica en estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$.

El elemento pertenecerá al bloque p de la tabla periódica, puesto que de sus seis electrones de valencia dos se encuentran en el orbital $4s$ y cuatro se encuentran en el orbital $4p$ y tiene ocupada completamente la subcapa $3d$.

b) Estructura de la molécula:

Si consideramos los valores de las electronegatividades, en la molécula de HCN, el carbono es más electronegativo que el hidrógeno, y el nitrógeno más electronegativo que el carbono, por lo que los dos enlaces son polares. El enlace $H - C$ es polar hacia el C y el enlace $C \equiv N$ es polar hacia el N. Dada la geometría de la molécula, los momentos dipolares de los enlaces se suman. En consecuencia, la molécula es polar.



CUESTIÓN 5B.- a) Indica, de forma razonada, los valores posibles del número cuántico m_l , que puede presentar un electrón alojado en la subcapa $4d$.

b) Nombra y escribe la fórmula semidesarrollada de tres de los cuatro isómeros constitucionales y geométricos posibles del alqueno cuya fórmula molecular es C_4H_8 .

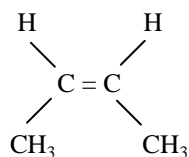
Solución:

a) Para un electrón en una orbital $4d$, los valores de su número cuántico m_l pueden ser:

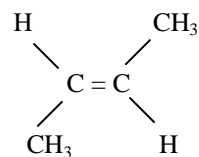
$-2, -1, 0, +1, +2$.

i) 1-buteno: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

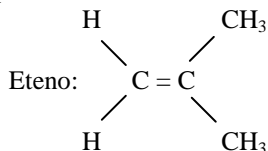
ii) Isómeros cis-buteno:



Isómero trans buteno:



2-metilpropeno:



Eteno: