

## BLOQUE PRIMERO.-

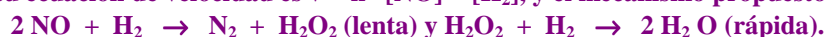
**1.- Indica la configuración electrónica del estado fundamental y la posición en el sistema periódico del átomo  ${}_{35}^{79}\text{X}$ . Justifica, así mismo, el carácter metálico y el poder oxidante de dicho elemento.**

Solución:

Al ser el número atómico del elemento  $Z = 35$ , los electrones de su corteza son 35 distribuidos entre los distintos niveles energéticos, orbitales, de la forma:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 3p^5$ , por lo que dicho elemento se encuentra situado en el 4º período (el último nivel energético completo es el que corresponde al número cuántico principal  $n = 4$ ), grupo 17 (12 + número de electrones 3p, 5).

Por pertenecer al grupo 17 se trata de un no metal, concretamente el halógeno bromo, que por tener apetencia de electrones para completar el octeto electrónico en su capa de valencia, reduciéndose, es un buen oxidante.

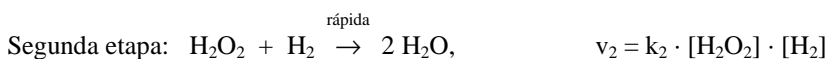
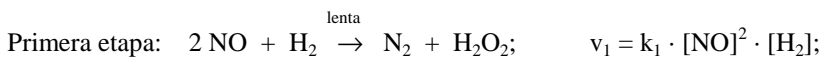
**4.- Para la reacción entre el NO y el H<sub>2</sub>:  $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ , se ha observado que su ecuación de velocidad es  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ , y el mecanismo propuesto es:**



- Justifica si el mecanismo propuesto es coherente con la ecuación de la velocidad.
- Indica la molecularidad de la etapa determinante de la velocidad.
- Indica el orden de reacción de la reacción global.

Solución:

a) Para las etapas intermedias sus velocidades son:



Como al sumar las ecuaciones de las etapas intermedias se anula el producto intermedio  $\text{H}_2\text{O}_2$ , queda la ecuación propuesta  $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , y como en un mecanismo de reacción la etapa determinante de la velocidad es la reacción elemental que, por su lentitud determina la velocidad de reacción global, se deduce, de lo expuesto, que la velocidad de la reacción global es la que corresponde a la velocidad de la reacción de la etapa más lenta, es decir,  $v = v_1 = k_1 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ , lo que indica que el mecanismo propuesto es coherente con la ecuación de velocidad dada.

b) Molecularidad de una reacción elemental es el número de átomos o moléculas independientes que participan en ella, y como la ecuación de la reacción elemental de la etapa determinante, la más lenta, es  $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  y en ella se precisa que dos moléculas de NO y una de  $\text{H}_2$  choquen para transformarse en los productos, su molecularidad es, por tanto, 3.

c) El orden global de una reacción es la suma de los exponentes al que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad, es decir, 3.

**5.- El ácido ascórbico contiene sólo C, H y O. En la combustión de 1,176 g de dicho ácido se desprenden 1,763 g de  $\text{CO}_2$  y 0,483 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcula:**

- La composición centesimal del ácido ascórbico.
- Su fórmula empírica.

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

Solución:

a) A partir de las masa de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se determinan las masas de carbono e hidrógeno, que al sumarlas y restarla de la masa de ácido proporciona la masa de oxígeno, y de ellas se obtiene el tanto por ciento de cada elemento en el compuesto.

$$\text{Masa de carbono: } 1,763 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{C}} = 0,481 \text{ g de C};$$

$$\text{Masa de hidrógeno: } 0,483 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}}{18 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{H}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1 \text{ g } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}} = 0,054 \text{ g H};$$

$$\text{Masa de oxígeno} = 1,176 \text{ g ácido} - 0,481 \text{ g C} - 0,054 \text{ g H} = 0,641 \text{ g O.}$$

La composición centesimal del ácido ascórbico es:

$$\text{C: } \frac{0,481}{1,176} \cdot 100 = 40,90 \%; \quad \text{H: } \frac{0,054}{1,176} \cdot 100 = 4,59 \%; \quad \text{O: } \frac{0,641}{1,176} \cdot 100 = 54,51 \%.$$

b) Pasando las masas de cada átomo a moles, se obtienen los subíndices de la fórmula empírica del compuesto, pero si son números decimales, se dividen todos por el menor de ellos para convertirlos en enteros, y si aún no es posible, se multiplican todos por el entero más apropiado.

$$n(\text{C}): 0,481 \text{ g } \cancel{\text{C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{12 \text{ g } \cancel{\text{C}}} = 0,04 \text{ moles C}; \quad n(\text{H}): 0,054 \text{ g } \cancel{\text{H}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}}{1 \text{ g } \cancel{\text{H}}} = 0,054 \text{ moles H};$$

$$n(\text{O}): 0,641 \text{ g } \cancel{\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{O}}{16 \text{ g } \cancel{\text{O}}} = 0,04 \text{ moles O};$$

$$\text{Dividiendo por el menor de ellos por ser decimales, queda: } \text{C} = \text{O} = 1; \quad \text{H} = \frac{0,054}{0,04} = 1,35, \text{ y}$$

multiplicándolos por 3 para, por fin, convertirlos en enteros:  $\text{C} = \text{O} = 3$ ;  $\text{H} = 4$ , y la fórmula empírica del compuesto es:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ .

## BLOQUE SEGUNDO.

7.- Se introducen 0,2 moles de  $\text{Br}_2$  en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio  $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$  en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.

- Calcula  $K_c$  y  $K_p$ .
- Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.
- Si al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de  $\text{Br}(\text{g})$  indica razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica. Así mismo, discute el efecto que tendría sobre el equilibrio anterior la introducción de gas argón en el reactor si el volumen se mantiene constante.

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

Solución:

a) Conocido el grado de disociación,  $\alpha$ , los moles de cada una de las especies en el inicio y en el equilibrio son:

	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Br}(\text{g})$
Moles iniciales:	0,2		0
Moles en el equilibrio:	$0,2 \cdot (1 - 0,8)$		$2 \cdot 0,2 \cdot 0,8$
	0,04		0,32,

$$\text{siendo las concentraciones de las especies en el equilibrio: } [\text{Br}_2] = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,08 \text{ M};$$

$$[\text{Br}] = \frac{0,32 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,64 \text{ M, y llevándolas a la constante de equilibrio } K_c \text{ y operando:}$$

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{0,64^2 \text{ M}^2}{0,08 \text{ M}} = 5,12 \text{ M}; \text{ y sabiendo que } \Delta n = 2 - 1 = 1, \text{ y que la relación entre las}$$

constantes de equilibrio es:  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , sustituyendo valores y operando resulta:

$$K_p = 5,12 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K})^1 = 366,52 \text{ atm.}$$

b) Conocidos los moles de cada componente en el equilibrio, aplicando a cada uno la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones del equilibrio se tiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{Br}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,04 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 5,73 \text{ atm.}$$

$$P_{Br} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,32 \cdot \text{moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 45,82 \text{ atm}$$

También puede resolverse este apartado calculando la presión total de la mezcla en el equilibrio, determinando las fracciones molares de cada componente y multiplicando éstas por la presión total. INTÉNTALO.

c) Si se aumenta la temperatura, se suministra calor al sistema, este evoluciona en el sentido en el que se absorbe el calor, es decir, en el sentido endotérmico de la reacción; luego, si al calentar el sistema este se desplaza hacia la derecha, producción de Br, esto indica que la reacción, tal cual está escrita, es endotérmica.

La adición de gas argón al equilibrio no provoca reacción alguna. Ello se debe a que, aunque se produce un aumento de la presión total, disminuye la fracción molar de los gases en el equilibrio, queda constante sus presiones parciales y concentraciones molares y el equilibrio permanece inalterado.

9.- Para la reacción:  $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

a) Ajusta la reacción, en forma molecular, por el método del ión-electrón.

b) A Partir de los datos de la tabla adjunta determina si el proceso es espontáneo en condiciones estándar.

Sustancia	HNO <sub>3</sub> (aq)	C (s)	CO <sub>2</sub> (g)	NO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-207,36		-393,5	33,84	-285,8
$S^\circ(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	146,4	5,74	213,74	240,06	69,91

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar en el proceso son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+$ ,

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,

Los electrones intercambiados se eliminan sumándolas, después de multiplicar por 4 la semirreacción de reducción, obteniéndose así la ecuación iónica ajustada:

$\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+$ ,

$4 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ,

$4 \text{NO}_3^- + \text{C} + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda ésta también ajustada:  $4 \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

b) La entalpía de reacción se obtiene de la expresión:  $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$ , es decir,  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ 4 \cdot \text{HNO}_3(\text{aq})$ , y sustituyendo valores y operando queda:

$$\Delta H_r^\circ = [(-393,5) + 4 \cdot 33,84 + 2 \cdot (-285,8) - 4 \cdot (-207,36)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -0,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Y la variación de entropía de la expresión:  $\Delta S^\circ = \sum a \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos}$ , es decir,  $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \cdot \Delta S^\circ \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \cdot \Delta S^\circ \text{H}_2\text{O} - 4 \cdot \Delta S^\circ \text{HNO}_3(\text{aq}) - \Delta S^\circ \text{C}(\text{s})$ , y sustituyendo valores y operando resulta:

$$\Delta S^\circ = (213,74 + 4 \cdot 240,06 + 2 \cdot 69,91 - 4 \cdot 146,4 - 5,74) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 722,46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Aplicando la expresión de la variación de energía libre de Gibbs, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -0,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \cdot 722,46 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -215,59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que por ser negativo pone de manifiesto que la reacción es espontánea en condiciones estándar.