

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Escribe la combinación o combinaciones de números cuánticos correspondientes a:
 a) Un electrón 5 p; b) Un electrón 3 d; c) Un electrón 1 s; d) Un electrón 4 f.

Solución:

Suponiendo que cada electrón posee el número cuántico de espín $\frac{1}{2}$, la combinación de números cuánticos para un electrón en cada uno de los orbitales propuestos son:

a) $(5, 1, 0, \frac{1}{2})$; b) $(3, 2, -1, \frac{1}{2})$; c) $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$; d) $(4, 3, 2, \frac{1}{2})$.

PROBLEMA 1.- El análisis de una piedra caliza refleja que está compuesta de un 94,52 % de CaCO_3 , un 4,16 % de MgCO_3 y 1,32 % de materiales no deseados. La descomposición térmica de la piedra caliza genera CaO , MgO y CO_2 con un rendimiento del 56 %.

a) ¿Cuántas toneladas de CaO podrán obtenerse con 4 toneladas de piedra caliza?

b) ¿Qué volumen de CO_2 se recoge sobre agua por cada 100 g de piedra caliza medidos a 760 mm Hg y 20 °C?

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40,1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{Mg}) = 24,3 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $P_v(\text{H}_2\text{O a } 20^\circ\text{C}) = 17,54 \text{ mm Hg}$.

Solución:

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{MgCO}_3) = 84,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{CaO}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$T = 273 + 20 = 293 \text{ K}; \quad P = (760 - 17,54) \frac{\text{mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,977 \text{ atm}.$$

La composición de la caliza indica que de 100 g, 94,52 g son de CaCO_3 , 4,16 g de MgCO_3 y 1,32 g de impurezas.

La descomposición térmica de la caliza produce las siguientes reacciones:



a) Las toneladas de CaO que se obtienen por descomposición de 4 toneladas de caliza son:

$$\begin{aligned} & 4 \text{ Tm caliza} \cdot \frac{1000 \text{ kg caliza}}{1 \text{ Tm caliza}} \cdot \frac{1000 \text{ g caliza}}{1 \text{ kg caliza}} \cdot \frac{94,52 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \\ & \cdot \frac{56 \text{ moles CaO}}{100 \text{ moles CaO}} \cdot \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{1 \text{ kg CaO}}{1000 \text{ g CaO}} \cdot \frac{1 \text{ Tm CaO}}{1000 \text{ kg CaO}} = 1,186 \text{ Tm de CaO}. \end{aligned}$$

b) Teniendo presente que en las reacciones de descomposición del CaCO_3 y MgCO_3 , por cada mol de sustancia se forma un mol de CO_2 , los moles de CO_2 que se obtienen son la suma de los moles que se producen en cada descomposición.

Moles de CO_2 procedentes de la descomposición del CaCO_3 :

$$100 \text{ g caliza} \cdot \frac{94,52 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{56 \text{ moles CO}_2}{100 \text{ moles CO}_2} = 0,529 \text{ moles CO}_2;$$

Moles de CO_2 procedentes de la descomposición del MgCO_3 :

$$100 \text{ g caliza} \cdot \frac{4,16 \text{ g MgCO}_3}{100 \text{ g caliza}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{84,3 \text{ g MgCO}_3} \cdot \frac{56 \text{ moles CO}_2}{100 \text{ moles CO}_2} = 0,0276 \text{ moles CO}_2;$$

Los moles totales de CO_2 que se desprenden en la descomposición de 100 g de caliza son $0,529 + 0,0276 = 0,5566$ moles.

El volumen que ocupan estos moles, teniendo presente que la presión a la que se encuentran es la diferencia entre la dada menos la del vapor del agua a la temperatura del proceso, es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,5566 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{0,977 \text{ atm}} = 13,69 \text{ L de CO}_2.$$

Resultado: a) 1,186 Tm CaO ; b) 13,69 L CO_2 .

CUESTIÓN 2.- En la reacción $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ a una determinada temperatura se ha obtenido la siguiente información:

<u>[NO] inicial en moles · L⁻¹</u>	<u>[O₂] inicial en moles · L⁻¹</u>	<u>Velocidad inicial moles · L⁻¹ · s⁻¹</u>
0,020	0,010	0,028
0,020	0,020	0,057
0,040	0,020	0,224
0,010	0,020	0,014

Calcula el orden total de la reacción y su constante de velocidad.

Solución:

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos. Es necesario, por tanto, obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo O₂ se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo O₂, manteniendo constante la del NO, se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo O₂:

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

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

$$\frac{0,056}{0,028} = \frac{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,010^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,010^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo O₂ es 1.

En las experiencias 2 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de O₂, la velocidad se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de NO.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, 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 3: $v_3 = k \cdot [2 \cdot \text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^\beta$

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

$$\frac{0,224}{0,056} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\alpha \Rightarrow 2^2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo NO es 2.

Al mismo resultado se llega tomando los datos de las experiencias 2 y 4, o 3 y 4.

La expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$, siendo el orden total de la reacción 3.

Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [NO] y [O₂] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 2, se tiene:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,020^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 7000 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Resultado: Orden total 3; k = 7000 L² · mol⁻² · s⁻¹.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) Deduce la estructura de Lewis del ácido cianhídrico (HCN) y del metanal (H₂CO).

b) Indica en ambas moléculas cuál es la hibridación de orbitales atómicos que presenta el átomo de carbono.

Solución:

a) Las configuraciones de los elementos H, C y N son:

H: 1s¹; C: 1s² 2s² 2p²; N: 1s² 2s² 2p³.

Para determinar la estructura de Lewis hay que realizar los siguientes pasos:

1°.- Determinar los electrones de valencia **n** de todos los átomos considerándolos con estructura de gas noble.

2°.- Calcular el número real de electrones de valencia **v** de cada átomo.

3°.- Obtener el número de electrones compartidos **c** restando **n** y **v**.

4°.- Hallar los electrones solitarios o no compartidos **s** restando **v** y **c**.

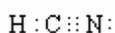
Los pares de electrones no enlazantes se colocan alrededor de cada átomo para que adquieran estructura electrónica de gas noble.

Para el compuesto HCN los valores de **n**, **v**, **c** y **s** son:

$$\mathbf{n} = 2 e^{-} (\text{H}) + 8 e^{-} (\text{C}) + 8 e^{-} (\text{N}) = 18 e^{-}; \quad \mathbf{v} = 1 e^{-} (\text{H}) + 4 e^{-} (\text{C}) + 5 e^{-} (\text{N}) = 10 e^{-}.$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 18 e^{-} - 10 e^{-} = 8 e^{-} \text{ (4 pares de } e^{-}\text{)}; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 10 e^{-} - 8 e^{-} = 2 e^{-} \text{ (1 par de } e^{-}\text{)}.$$

La estructura de Lewis del HCN es:



b) Para el compuesto H₂CO los valores de **n**, **v**, **c** y **s** son:

$$\mathbf{n} = 4 e^{-} (2 \text{ H}) + 8 e^{-} (\text{C}) + 8 e^{-} (\text{O}) = 20 e^{-}; \quad \mathbf{v} = 2 e^{-} (2 \text{ H}) + 4 e^{-} (\text{C}) + 6 e^{-} (\text{O}) = 12 e^{-}.$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 20 e^{-} - 12 e^{-} = 8 e^{-} \text{ (4 pares de } e^{-}\text{)}; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 12 e^{-} - 8 e^{-} = 4 e^{-} \text{ (2 par de } e^{-}\text{)}.$$

La estructura de Lewis del H₂CO es: $\text{H} : \text{C} :: \text{O} :$



b) En el compuesto HCN, el átomo de carbono utiliza dos orbitales híbridos sp para unirse al H y N.

En el H₂CO emplea tres orbitales híbridos sp² para unirse a los dos H y al O.

PROBLEMA 1.- Cuando se quema 1 mol de naftaleno, (C₁₀H₈), sólido en oxígeno gaseoso a volumen constante y 25 °C se tiene que el calor desprendido es 4715 kJ. Calcula el ΔH para esta reacción.

DATO: R = 8,31 J · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

La reacción de combustión es: $\text{C}_{10}\text{H}_8 + 12 \text{O}_2 \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Δn = 14 - 12 = 2; sólo se toman los coeficientes de las sustancias gaseosas.

El calor desprendido en una combustión a volumen constante, Q_v, es la variación de energía interna, ΔU, del sistema.

El calor a presión constante, Q_p, intercambiado por el sistema es la variación de entalpía, ΔH, y la relación existente entre estos calores es:

$$Q_v = \Delta U = Q - P \cdot \Delta V \Rightarrow Q_v = Q_p - P \cdot \Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta H = Q_v + P \cdot \Delta V = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T.$$

$$Q_p = \Delta H = -4715 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -4710,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: ΔH = - 4710,05 kJ · mol⁻¹.

CUESTIÓN 3.- Sabiendo los potenciales normales estándar de reducción siguientes: E° (MnO₄⁻/MnO₂) = 0,59 V; E° (Pb²⁺/Pb) = - 0,13 V; E° (PbO₂/Pb²⁺) = 1,45 V; E° (H₂O₂/H₂O) = 1,77 V; deduce, razonadamente y escribiendo la reacción ajustada, si:

a) El permanganato puede oxidar el plomo elemental a plomo (II) en medio básico.

b) El plomo (II) puede ser oxidado a plomo (IV) por agua oxigenada en medio ácido.

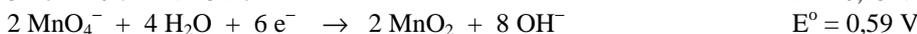
Solución:

a) De los valores de los potenciales estándar de reducción se deduce que el plomo se oxida a plomo (II), mientras que el permanganato se reduce a MnO₂.

Las semirreacciones de oxido-reducción con sus potenciales son:

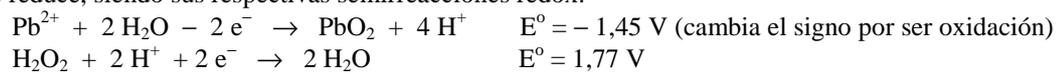


Multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 2 y sumándolas se eliminan los electrones y queda la reacción iónica ajustada:



$2 \text{MnO}_4^{-} + 3 \text{Pb} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{Pb}^{2+} + 8 \text{OH}^{-} \quad E^{\circ} = 0,72 \text{ V}$, que al ser positivo indica que la reacción transcurre espontáneamente.

b) Los valores de los potenciales estándar de reducción indican que el Pb^{2+} se oxida y que el H_2O_2 se reduce, siendo sus respectivas semirreacciones redox:



Sumando ambas semirreacciones se eliminan los electrones y queda la reacción iónica ajustada:

