

CUESTIÓN 2.- En medio básico, el dióxido de cloro se transforma en iones clorato y clorito.

a) Escribe la reacción que tiene lugar y ajústala mediante el método del ion-electrón. Identifica el agente oxidante y el agente reductor.

b) A la vista de los datos de la tabla, referidos a la reacción anterior, determina la ecuación de velocidad para la misma, así como el valor de la constante cinética.

Experimento	$\text{ClO}_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{OH}^- \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$V = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,010	0,030	$6,0 \cdot 10^{-4}$
2	0,010	0,075	$1,5 \cdot 10^{-3}$
3	0,055	0,030	$1,82 \cdot 10^{-2}$

Solución:

a) La reacción iónica que tiene lugar es: $2 \text{ClO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_2^-$.

Las semirreacciones iónicas de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

Semirreacción de reducción: $\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$.

Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

$\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$.

$2 \text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

El agente oxidante y reductor es la misma sustancia, el dióxido de cloro, que se reduce a clorito y se oxida a clorato.

b) El orden de reacción del reactivo OH^- se determina dividiendo las experiencias 2 y 1 con los valores expuestos en ellas:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot [\text{ClO}_2]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta}{k \cdot [\text{ClO}_2]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta} \Rightarrow \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 2,5^\beta \cdot 0,03^\beta}{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,03^\beta} \Rightarrow 2,5 = 2,5^\beta \Rightarrow \beta = 1.$$

Procediendo como en el apartado anterior, es decir, dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo ClO_2 :

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \cdot [\text{ClO}_2]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta}{k \cdot [\text{ClO}_2]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta} \Rightarrow \frac{1,82 \cdot 10^{-2}}{6 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 0,055^\alpha \cdot 0,03^\beta}{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,03^\beta} \Rightarrow 30,3 = 5,5^\alpha = 5,5^\alpha \Rightarrow \alpha = 2.$$

La ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [\text{ClO}_2]^2 \cdot [\text{OH}^-]$.

Despejando la constante de velocidad y sustituyendo las variables por sus valores, se obtiene el valor y unidades de la constante de velocidad k:

$$k = \frac{v}{[\text{ClO}_2]^2 \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1,82 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,055^2 \text{ M}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,03 \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}} = 200,55 \text{ M}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Resultado: b) $\alpha = 2$, $\beta = 1$; $K = 200,55 \text{ M}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

CUESTIÓN 3.- a) En un recipiente de 3,5 L de capacidad se introducen 0,249 moles de dinitrógeno, $3,21 \cdot 10^{-2}$ moles de hidrógeno y $6,42 \cdot 10^{-4}$ moles de amoníaco a 375°C. Determina si el sistema está o no en equilibrio. En caso negativo, indica hacia dónde se desplazará el sistema.

b) Responde a las mismas cuestiones que en el apartado a) si en un recipiente de 2 L se introducen $2 \cdot 10^{-2}$ moles de monóxido de nitrógeno, $8,3 \cdot 10^{-3}$ moles de dicloro y 6,8 moles de cloruro de nitrosilo (NOCl) a 35°C.

DATOS: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. $K_c(375^\circ\text{C}) = 1,2$

$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g})$. $K_c(35^\circ\text{C}) = 6,5 \cdot 10^4$.

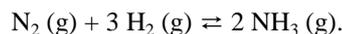
Solución:

a) La concentración de las sustancias en el recipiente es:

$$[\text{N}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,249 \text{ moles}}{3,5 \text{ L}} = 0,071 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0321 \text{ moles}}{3,5 \text{ L}} = 0,00917 \text{ M};$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,000642 \text{ moles}}{3,5 \text{ L}} = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

La reacción de formación del amoníaco, con las concentraciones iniciales de las sustancias, es:



Concentraciones iniciales: 0,071 0,00917 0,000183

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,000183^2}{0,071 \cdot 0,00917^3} = 0,61, \text{ que al ser inferior al valor dado para } K_c, \text{ pone de}$$

manifiesto que la reacción no se encuentra en equilibrio, y para alcanzarlo ha de reaccionar el N_2 y el H_2 para producir más cantidad de NH_3 . Es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha

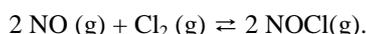
b) Se procede como en el apartado anterior:

La concentración de las sustancias en el recipiente es:

$$[\text{NO}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,02 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0083 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,00415 \text{ M};$$

$$[\text{NOCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{6,8 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 3,4 \text{ M}.$$

La reacción de formación del NOCl, con las concentraciones iniciales de las sustancias, es:



Concentraciones iniciales: 0,01 0,0083 3,4

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{6,8^2}{0,02^2 \cdot 0,0083} = 1,39 \cdot 10^7, \text{ que al ser superior al valor dado indica que la}$$

reacción no se encuentra en equilibrio, y para alcanzarlo se ha de descomponer el producto de reacción NOCl en los reactivos NO y Cl_2 . Es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

Resultado: a) Se desplaza hacia la derecha; b) Se desplaza hacia la izquierda.

CUESTIÓN 5.- a) Escribe la fórmula semidesarrollada y el nombre de todos los isómeros estructurales del alcano de fórmula molecular C_6H_{14} .

b) Indica qué tipos de isomería presentan entre sí. ¿Alguno de ellos presenta isomería óptica?

c) Define la isomería geométrica y pon un ejemplo de la misma.

Solución:

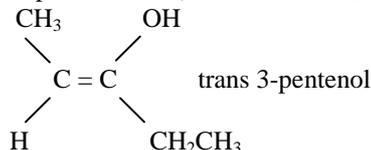
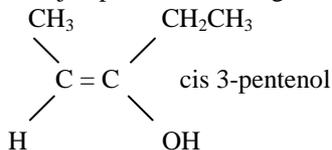
a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$;
hexano 2-metilpentano 2,3-dimetilbutano

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
3-metilbutano 2,2-dimetilbutano

b) presentan isomería de cadena. No hay isomería óptica.

c) Es la que presentan los alquenos cuyos carbonos que soportan el doble enlace tienen al menos dos sustituyentes distintos.

Un ejemplo de isomería geométrica es el 3-pentenol: $\text{CH}_3\text{-CH=COH-CH}_2\text{-CH}_3$.



CUESTIÓN 6.- a) Escribe el símbolo químico y la configuración electrónica de:

i) El primer elemento de la tabla periódica con un electrón *d*.

ii) El primer elemento de la tabla periódica con un subnivel *2p* lleno.

iii) Tres elementos con un único electrón en el subnivel *4s*.

iv) El primer elemento de la tabla periódica con un electrón *p* que tiene un subnivel *d* lleno.

v) El primer elemento de la tabla periódica posterior a kriptón que tiene dos electrones en un subnivel *p*.

b) Para los elementos de los apartados i) y ii), escribe los números cuánticos de todos los electrones de su capa de valencia. ¿Cuál de los dos elementos tendrá mayor radio atómico?

Solución:

- a) i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$; es el escandio Sc.
 ii) $1s^2 2s^2 2p^6$; es el neón Ne.
 iii) $1s^1$ es el hidrógeno; $1s^2 2s^1$ es el litio, Li; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ es el sodio, Na.
 iv) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$; es el galio, Ga.
 v) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$; es el estaño, Sn.

b) Los números cuánticos de un electrón en cualquiera de los átomos son: $(n, l, m_l \pm s)$.

Para el elemento escandio, los números cuánticos de sus dos electrones de valencia, $4s^2$, son: $(4, 0, 0, +\frac{1}{2})$ y $(4, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Para el elemento neón son: $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$;

$(2, 1, -1, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$; $(2, 1, 0, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, 0, -\frac{1}{2})$; $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$; $(2, 1, 1, -\frac{1}{2})$.

El de mayor radio es el que posee sus electrones de valencia menos fuertemente retenidos por la carga nuclear efectiva. En el elemento del apartado i), sus electrones de valencia se encuentran situados en un nivel energético más alejados del núcleo que el elemento del apartado ii), por lo que la fuerza atractiva de la carga nuclear efectiva es menos intensa y la contracción de volumen del átomo es bastante más débil. Luego, el escandio es el elemento con mayor radio iónico.

CUESTIÓN 7.- a) Explica en qué consiste el efecto del ión común en equilibrios heterogéneos (reacciones de precipitación).

b) Escribe el enunciado del principio de Le Chatelier y explica su utilidad.

c) Define los siguientes conceptos:

i) Ácido y base según la teoría de Brønsted-Lowry.

ii) Constante de solubilidad.

Solución:

a) Consiste en que desplaza el equilibrio hacia la izquierda (formación de compuesto poco soluble), debido a que con su presencia se incrementa la concentración del ión ya presente en la disolución del compuesto poco soluble.

b) El principio de Le Chatelier dice que cuando en un sistema en equilibrio se produce una alteración, el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido adecuado para así eliminar la alteración producida y restablecer el equilibrio alterado.

La utilidad de este principio consiste en favorecer la formación de uno de los productos de la reacción.

c) i) Según esta teoría define los ácidos como sustancia que en disolución acuosa cede un protón a otra sustancia que actúa como base.

ii) Constante de solubilidad es la que indica la mayor o menor, concentración de un compuesto poco soluble en disolución.

PROBLEMA 9.- Determina si aparece precipitado o no al mezclar 40 mL de disolución acuosa de nitrato de plata 10^{-3} M con 160 mL de disolución acuosa de cloruro de sodio $5 \cdot 10^{-3}$ M. En caso afirmativo, calcula la masa de sólido que se obtendría si precipitase todo el cloruro de plata posible, así como la concentración de iones cloruro que quedarían en disolución.

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,9$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$

Solución:

Los moles de cada sustancia que se mezclan son:

$$n(\text{AgNO}_3) = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,00004 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ moles};$$

$$n(\text{NaCl}) = m' \cdot v' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,16 \text{ L} = 0,8 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ moles}.$$

La reacción de precipitación es: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$, en la que un mol de nitrato de plata reacciona con un mol de cloruro de sodio para dar 1 mol de cloruro de plata. Los moles de cloruro de plata que se forman, según la estequiometría de la reacción, son $4 \cdot 10^{-5}$ moles, lo que pone de manifiesto que se produce precipitado

Como precipitan $4 \cdot 10^{-5}$ moles, su masa es $4 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot 143,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 573,6 \cdot 10^{-5} = 5,736 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de $\text{AgCl} = 0,005736 \text{ g}$.

La ecuación de ionización de cloruro de plata es: $\text{AgCl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$

Siendo S la solubilidad de los iones Ag^+ y Cl^- , llevándolas a la expresión de la constante de solubilidad: $K_{ps} = S \cdot S = S^2$, de donde $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Resultado: a) Hay precipitado; $5,736 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de $\text{AgCl} = 0,005736 \text{ g}$; $[\text{Cl}^-] = S = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.