

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Considera las especies químicas: BF_3 , BF_4^- , F_2O y F_2CO y responde a las cuestiones siguientes:

- Representa las estructuras de Lewis de cada una de las especies químicas anteriores.
 - Explica razonadamente la geometría de cada una de estas especies químicas.
 - Considerando las moléculas BF_3 y F_2O , explica en qué caso el enlace del flúor con el átomo central es más polar.
 - Explica razonadamente la polaridad de las moléculas BF_3 , F_2O y F_2CO .
- DATOS:** $Z(\text{B}) = 5$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{F}) = 9$.

Solución:

a) En la molécula BF_3 , la configuración electrónica de la capa de valencia del boro, átomo central, es $2s^2 2p^1$, promocionando un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ para adquirir covalencia 3 (3 electrones desapareados $2s^1 2p^2$); mientras que el flúor, con configuración electrónica en su última capa de valencia $2s^2 2p^5$ presenta covalencia 1 (1 electrón desapareado). En la molécula, el átomo de B posee un octeto electrónico incompleto, 3 pares de electrones en vez de 4, es:

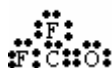
En la molécula F_2CO , el carbono se une por enlace covalente simple a los dos átomos de cloro, y por enlace covalente doble al oxígeno.

El átomo de O con 6 electrones en su capa de valencia y configuración electrónica $2s^2 2p^4$, forma dos enlaces covalentes y queda con dos pares de electrones libres, es decir, presenta covalencia 2.

Para la molécula BF_4^- los números n, v, c y s son:

$$\begin{aligned} n &= 8 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 8 e^- (4 \text{ F}) + 2 e^- = 42 e^-; & v &= 3 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 7 e^- (4 \text{ F}) + 1 e^- = 32 e^-; \\ c &= n - v = 42 e^- - 32 e^- = 10 e^- = 5 \text{ pares } e^-; & s &= v - c = 32 e^- - 10 e^- = 22 e^- = 11 \text{ pares } e^-. \end{aligned}$$

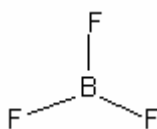
La estructura de Lewis de estas moléculas es:



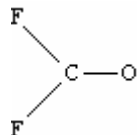
b) Según la teoría R. P. E. C. V., los pares de electrones compartidos y libres, para conseguir la menor repulsión entre ellos, se orientan alejándose lo más posible entre ellos, dependiendo de dicha orientación la geometría de la molécula.

La geometría de estas moléculas es:

Plana triangular



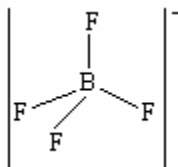
Plana triangular



Angular



Tetraédrica regular



c) La mayor diferencia de electronegatividad entre el átomo de flúor y boro, que la que hay entre el átomo de flúor y oxígeno, pone de manifiesto que el enlace F-B es más polar que el enlace F-O.

d) A pesar de encontrarse sus enlaces polarizados, las moléculas BF_3 y F_2CO , su geometría hace que el momento dipolar resultante, suma vectorial de los momentos dipolares de enlace, sea cero, por lo que las moléculas son apolares. Por el contrario, la molécula F_2O con geometría molecular angular, presenta momento dipolar resultante, por lo que es una molécula polar.

PROBLEMA 1.- El carburo de silicio, SiC , es un material empleado en diversas aplicaciones industriales como, por ejemplo, para la construcción de componentes que vayan a estar expuestos a temperaturas extremas. El SiC se sintetiza de acuerdo con la reacción:



a) ¿Qué cantidad de SiC (en g) se obtendrá a partir de 4,5 g de SiO_2 cuya pureza es del 97%?

b) ¿Cuántos g de SiC se obtendrían poniendo en contacto 10 g de SiO_2 puro con 15 g de carbono y qué masa sobraría de cada uno de los reactivos?

DATOS.- $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Si}) = 28 \text{ u}$.

Solución:

a) Los gramos de SiO₂ puros que se emplean son: 4,5 g · 0,97 = 4,365 g, a los que corresponden los moles: $n(\text{SiO}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa moles}} = \frac{4,365\text{g}}{60\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,073$ moles.

La estequiometría de la reacción es 1 a 1, es decir, 1 mol de SiO₂ produce 1 mol de SiC, por lo que los 0,073 producirán los mismos moles, cuya masa es: 0,073 moles SiC · 40 g · mol⁻¹ = 2,91 g.

b) Los moles de SiO₂ y de C utilizados son:

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{10\text{g}}{60\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,17 \text{ moles}; \quad n(\text{C}) = \frac{15\text{g}}{12\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,25 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción es 1 a 3, decir, 1 mol de SiO₂ reacciona con 3 moles de C, por lo que, de carbono sólo reaccionarán 0,17 · 3 = 0,51 moles, sobrando 0,74 moles. Luego, según lo expuesto en el apartado a) de SiC se formarán 0,17 moles cuya masa es 0,17 moles · 40 g · mol⁻¹ = 6,8 g; y la masa de carbono sobrante es 0,74 moles · 12 g · mol⁻¹ = 8,88 g.

Resultado: a) 2,91 g; b) 6,8 g SiC y sobran 8,88 g de C.

PROBLEMA 2.- En un laboratorio se tienen dos matraces: uno que contiene 20 mL de una disolución de ácido nítrico, HNO₃, 0,02 M y otro conteniendo 20 mL de ácido fórmico, HCOOH, de concentración inicial 0,05 M.

a) Calcula el pH de cada una de estas dos disoluciones.

b) ¿Qué volumen de agua habría que añadir para que el pH de las dos disoluciones fuera el mismo?

DATOS.- K_a (HCOOH) = 1,8 · 10⁻⁴.

Solución:

a) El ácido nítrico es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado, siendo la concentración de iones oxonios, H₃O⁺, la de la disolución, 0,02 M, correspondiéndole un pH a la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02 = 1,7.$$

El ácido fórmico es débil, y siendo α al grado de disociación, la concentración en el equilibrio de las especies que lo componen son:

$\text{HCOOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

Concentración en el equilibrio: 0,05 · (1 - α) 0,05 · α 0,05 · α

que substituidas en la constante ácida, despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1 y operando, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,05}} = 0,0582, \text{ por lo que, la}$$

concentración de [H₃O⁺] = 0,05 · 0,0582 = 0,00291 M siendo el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00291 = 2,54.$$

b) Hay que aumentar el pH del ácido nítrico diluyendo su disolución para poder conseguir que la concentración de iones oxonios y, por tanto, la del ácido, sea 0,00291 M.

Los moles de HNO₃ son: M · V = 0,02 moles · L⁻¹ · 0,02 L = 0,0004 moles.

El volumen total de la disolución del ácido es: $V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,0004\text{moles}}{0,00291\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,13745 \text{ L}$
 = 137,45 mL, siendo el volumen de agua a añadir 137,45 mL - 20 mL = 117,45 mL de agua.

Resultado: a) pH (HNO₃) = 1,7; pH (HCOOH) = 2,54; b) V = 117,5 mL agua.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El cobre se disuelve en ácido nítrico concentrado formándose nitrato de cobre (II), dióxido de nitrógeno y agua de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:



a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la ecuación química global ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

b) **Calcula la cantidad de cobre, en gramos, que reaccionará con 50 mL de ácido nítrico concentrado de densidad $1,41 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y riqueza 69 % (en peso).**
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

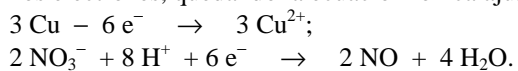
Solución:

Las semirreacciones iónicas de oxido-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación +2: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción en la que el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico pasa de +6 a +2 en el óxido de nitrógeno (II): $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones, quedando la ecuación iónica ajustada:



Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

b) La concentración de 1 L de disolución de HNO_3 es:

$$1,41 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{69 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 15,44 \text{ M}$$

Los moles de ácido utilizados son: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 15,44 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,77 \text{ moles}$.

La estequiometría de la reacción es 3 a 8, por lo que, con los 0,77 moles de ácido reaccionarán:

$$0,77 \text{ moles} \cdot \frac{3}{8} = 0,29 \text{ moles de Cu, cuya masa es } 0,29 \cdot \frac{63,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 18,39 \text{ g Cu.}$$

Resultado: b) 18,39 g Cu.

PROBLEMA 2.- A $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ el $\text{I}_2(\text{g})$, se disocia parcialmente según el siguiente equilibrio:

$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$. En un recipiente cerrado de 10 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1 mol de yodo. Una vez alcanzado el equilibrio a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, el 15% de las moléculas de yodo se han disociado en átomos de yodo. Calcula:

a) El valor de K_c y el valor de K_p .

b) La presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Solución:

a) Si se introduce en el reactor 1 mol de $\text{I}_2(\text{g})$ y de disocian 0,15 moles, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{I}(\text{g})$
Moles iniciales:	1		0
Moles en el equilibrio:	1 - 0,15 0,85		2 · 0,15 0,30

La concentración de cada especie es: $[\text{I}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{0,85 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,085 \text{ M}$; $[\text{I}] = \frac{0,30 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$,

que sustituidas en la constante de equilibrio K_c : $K_c = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{0,03^2}{0,085} = 1,05 \cdot 10^{-3}$

La expresión que relaciona K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como Δn (moles de productos de reacción menos moles de reactivos) vale $2 - 1 = 1$, resulta para K_p :

$$K_p = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1473 \text{ K})^1 = 0,127 \text{ atm.}$$

b) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_p(I_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,85 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1473 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 10,27 \text{ atm.}$$

$$P_p(I) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,30 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1473 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 3,62 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $K_c = 1,05 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,127$; b) $P_p(I_2) = 10,27 \text{ atm}$; $P_p(I) = 3,62 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 3.- Considera la reacción: $A + B \rightarrow C$. Se ha observado que cuando se duplica la concentración de A la velocidad de la reacción se cuadruplica. Por su parte, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad de la reacción permanece inalterada.

Responde razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Deduce el orden de reacción respecto de cada reactivo y escribe la ley de velocidad de la reacción.

b) Cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,2 y 0,1 M respectivamente, la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Obtén el valor de la constante de velocidad.

c) ¿Cómo variará la velocidad de la reacción a medida que avance el tiempo?

d) ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad de la reacción un aumento de la temperatura a la cual se lleva a cabo.

Solución:

a) Siendo v_1 la velocidad de reacción para la duplicidad de concentración de A, y para la cuando concentración de B se reduce a la mitad, considerando ambas experiencias, la determinación del orden de cada reactivo se hace operando de la siguiente manera.

En la experiencia primera, si se duplica la concentración de A la velocidad se cuadruplica. Si se divide la expresión de la velocidad cuadruplicada entre la inicial (antes de duplicar la concentración), se obtiene el orden de reacción del reactivo A.

Velocidad inicial: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad cuadruplicada: $4 \cdot v_1 = k \cdot [2 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

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

$$\frac{4 \cdot v_1}{v_1} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot A^\alpha \cdot B^\beta}{k \cdot A^\alpha \cdot B^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\alpha \Rightarrow 2^2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 2.

Operando de la misma forma para cuando disminuye a la mitad la concentración de B, se obtiene el orden respecto a éste reactivo.

Si la velocidad se mantiene constante al reducir a la mitad la concentración de B, dividiendo la expresión de la velocidad después de disminuir la concentración de B entre la inicial:

Velocidad inicial: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad inalterada: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [0,5 \cdot B]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_1} = \frac{k \cdot A^\alpha \cdot 0,5^\beta \cdot B^\beta}{k \cdot A^\alpha \cdot B^\beta} \Rightarrow 1 = 0,5^\beta \Rightarrow \beta = 0, \text{ pues cualquier cantidad elevada a cero es 1.}$$

La ley de velocidad es: $v = k \cdot [A]^2$.

b) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, y [A] propuestos, se

$$\text{tiene: } k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{0,2^2 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1}.$$

c) Disminuyendo la concentración de los reactivos o aumentando la de los productos.

d) La ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, pone de manifiesto que un aumento de temperatura provoca un aumento de la potencia y, por tanto, de k, y como la velocidad de reacción es directamente proporcional a k, también experimenta un aumento.