

INSTRUCCIONES GENERALES Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN

Después de leer atentamente el examen, responda a cinco preguntas cualesquiera a elegir entre las diez que se proponen.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos.

Todas las preguntas se calificarán sobre 2 puntos.

OPCION A

A.1 Dados cuatro elementos: A, B, C y D, cuyos electrones de mayor energía poseen una configuración en su estado fundamental de: $3s^1$, $3p^1$, $3p^4$ y $3p^5$, respectivamente:

- (0,5 puntos) Identifique cada elemento con su configuración electrónica, nombre, símbolo, grupo y periodo.
- (0,5 puntos) Justifique cuál presenta mayor energía de ionización.
- (0,5 puntos) Escriba el símbolo de sus iones más estables y ordene esos iones en orden decreciente de su tamaño, justificando la respuesta.
- (0,5 puntos) Indique qué tipo de enlace se establece entre A y C y entre D con D. Escriba las fórmulas de las especies formadas.

A.2 Se lleva a cabo la siguiente secuencia de reacciones:

2-bromopropano + KOH / EtOH \rightarrow A (alqueno);

A + H₂O / H⁺ \rightarrow B; B + oxidante (Cr₂O₇²⁻) / H⁺ \rightarrow C.

- (1 punto) Formule y nombre los compuestos orgánicos mayoritarios obtenidos: A, B y C, indique el tipo de reacción y en su caso, indique cuando se cumple la regla de Markovnikov.
- (0,5 puntos) ¿Son isómeros los compuestos B y C? ¿El compuesto A podría ser un posible isómero geométrico? Justifique las respuestas.
- (0,5 puntos) Para la siguiente reacción en medio ácido, formule y nombre los compuestos implicados, e indique el tipo de reacción: B + ácido etanoico \rightarrow

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,75 puntos) Calcule el grado de disociación y el pH de una disolución 0,10 M de ácido hipobromoso, a 25 °C, si su constante de disociación, a dicha temperatura, vale $2,3 \times 10^{-9}$.
- (0,75 puntos) Calcule la molaridad que debería tener una disolución de ácido sulfúrico para que su pH fuera igual al de la disolución anterior de ácido hipobromoso. Considere disociación completa del H₂SO₄.
- (0,5 puntos) Dados los siguientes ácidos: ácido hipobromoso ($K_a = 2,3 \times 10^{-9}$) y ácido fluorhídrico ($K_a = 7 \times 10^{-4}$), escriba la fórmula y el nombre de sus respectivas bases conjugadas, ordenándolas justificadamente según su fuerza creciente como bases.

A.4 La síntesis industrial del metanol viene dada por: $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$. La reacción tiene lugar en un recipiente de 5,0 L y a 510 °C se alcanza el equilibrio, obteniéndose 0,78 mol de metanol. Calcule:

- (0,75 puntos) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio, si se ha partido de 1,0 mol de CO y 2,0 mol de H₂.
- (0,75 puntos) Las constantes de equilibrio, K_c y K_p.
- (0,5 puntos) La entalpía de reacción estándar (suponer constante a cualquier temperatura).
Datos. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

Entalpías de formación estándar a 25 °C (kJ·mol⁻¹): CO (g) = -110,5; CH₃OH (g) = -238,7.

A.5 Se electroliza 1,0 L de disolución acuosa de nitrato de plata 0,10 M haciendo pasar, a través de ella, una corriente de 0,50 A y obteniéndose una masa de plata de 4,03 g, depositada en el cátodo.

- (0,5 puntos) Sabiendo que en el ánodo se desprende O₂, escriba las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo y la reacción molecular.
- (1 punto) Calcule cuál ha sido el tiempo de duración de la electrólisis, expresado en horas, así como la concentración molar de iones plata que quedan en disolución, una vez finalizada la electrólisis. Suponga que el volumen de la disolución no varía durante la electrólisis.
- (0,5 puntos) Determine el volumen de oxígeno, en mL, obtenido en el ánodo, durante la electrólisis, medido en condiciones de presión y temperatura de 1,0 atm y 0 °C, respectivamente.

Datos. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹; F = 96485 C·mol⁻¹; Masas atómica (u): Ag = 108,0.

OPCION B

B.1 Para cada una de las moléculas PF₃ y BCl₃

- (0,5 puntos) Indique su geometría molecular según la teoría RPECV.
- (0,5 puntos) Indique la hibridación que presenta el átomo central.
- (0,5 puntos) Justifique su polaridad y escriba el tipo de fuerzas intermoleculares que presenta.
- (0,5 puntos) Razone cuál de ellas es más soluble en agua.

B.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule y nombre los posibles isómeros de fórmula C₂H₆O.
- (0,5 puntos) De los compuestos: 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano, indique de forma razonada, cuál o cuáles presentan isomería geométrica, e identifique cada isómero geométrico con su nombre completo.
- (1 punto) El etanol, el 1,2-dibromoetano, el cloroetano y el etano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. Indique de qué compuesto se trata, escriba las reacciones, condiciones, reactivos correspondientes, e indique el tipo de reacción que lleva a la obtención de cada uno de esos cuatro compuestos químicos.

B.3 A la temperatura de 45 °C se produce la reacción: $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, con una velocidad de descomposición del N_2O_5 de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- (0,75 puntos) Determine, en esas mismas condiciones, la velocidad a la que se forma el NO_2 y el O_2 .
- (0,75 puntos) Sabiendo que la constante de velocidad a 45 °C, es $6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, escriba justificadamente la ecuación de velocidad de la reacción y calcule la velocidad de reacción cuando la concentración de N_2O_5 es $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (0,5 puntos) Utilizando la ecuación de Arrhenius, justifique si es verdadera la siguiente afirmación: “La velocidad de una reacción puede aumentar si se lleva a cabo por un mecanismo diferente en el que se rebaje su energía de activación, por el uso de un catalizador adecuado”.

B.4 Se mezclan 10 mL de cloruro de bario 0,10 M con 40 mL de sulfato de sodio 0,10 M.

- (0,75 puntos) Escriba la ecuación de la reacción entre ambas sales y la del equilibrio de solubilidad de la sal precipitante, detallando el estado de todas las especies. Calcule si precipitará sulfato de bario. Suponga volúmenes aditivos.
- (0,75 puntos) Calcule la concentración, en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, de SO_4^{2-} , una vez alcanzado el equilibrio de precipitación.
- (0,5 puntos) Razone cómo varía la solubilidad de una disolución saturada de sulfato de bario en agua, si se le adicionan unas gotas de disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico.

Datos. $K_s (\text{BaSO}_4) = 1,5 \times 10^{-9}$. Masas atómicas (u): O = 16,0; S = 32,0.

B.5 La reacción de oxidación del sulfato de hierro(II) con el dicromato de potasio, en medio ácido sulfúrico, produce sulfato de hierro(III), sulfato de cromo(III), sulfato de potasio y agua.

- (1 punto) Utilizando el método del ion electrón escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y reducción y las reacciones iónica y molecular.
- (1 punto) Calcule los mL de disolución 0,050 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que son necesarios para oxidar 50 mL de una disolución 0,30 M de sulfato de hierro(II).

SOLUCIONES

A.1 Dados cuatro elementos: A, B, C y D, cuyos electrones de mayor energía poseen una configuración en su estado fundamental de: $3s^1$, $3p^1$, $3p^4$ y $3p^5$, respectivamente:

- (0,5 puntos) Identifique cada elemento con su configuración electrónica, nombre, símbolo, grupo y periodo.
- (0,5 puntos) Justifique cuál presenta mayor energía de ionización.
- (0,5 puntos) Escriba el símbolo de sus iones más estables y ordene esos iones en orden decreciente de su tamaño, justificando la respuesta.
- (0,5 puntos) Indique qué tipo de enlace se establece entre A y C y entre D con D. Escriba las fórmulas de las especies formadas.

- Hacemos las configuraciones de cada uno hasta llegar al nivel que nos indica el enunciado.
 A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, es el sodio (Na), está en el grupo 1 (Alcalinos) y Periodo 3.
 B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, es el aluminio (Al), pertenece al grupo 13 (Boroideos) y Periodo 3.
 C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, es el azufre (S), se encuentra en el grupo 16 (Anfígenos) y Período 3.
 D: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, es el cloro (Cl), está en el grupo 17 (Halógenos) y Período 3.

- La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón de la última capa en un átomo en estado fundamental y gaseoso.

Según esta definición, cuanto mayor sea el número atómico y dado que todos los elementos están en el mismo período, la carga efectiva del núcleo es mayor y por tanto atrae con más fuerza a los electrones. Por esa razón, el elemento que tiene mayor energía de ionización es el Cloro.

- Los iones más estables, son aquellos que alcanzan la configuración de gas noble y los de cada uno de los elementos del enunciado son: Na^+ ; Al^{3+} ; S^{2-} y Cl^- .

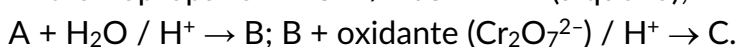
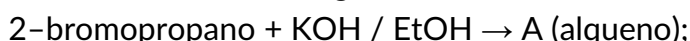
Dentro de éstos, los cationes acaban en el período 2 y los aniones en el 3. Por ese motivo, los aniones son más grandes que los cationes.

Además, S^{2-} y Cl^- , al igual que Na^+ y Al^{3+} son isoelectrónicos entre ellos, por tanto entre los cationes, será más grande el Na^+ porque la carga efectiva del Al^{3+} es mayor y el núcleo atrae con más fuerza a sus electrones; por otra parte, en los aniones, cuanto mayor sea la carga negativa mayor es el ion debido a que el núcleo los atrae con menos fuerza.

Por tanto, el orden decreciente será: $S^{2-} > Cl^- > Na^+ > Al^{3+}$.

- A y C forman el Na_2S mediante un enlace iónico y D con D forma el Cl_2 mediante un enlace covalente.

A.2 Se lleva a cabo la siguiente secuencia de reacciones:



- (1 punto) Formule y nombre los compuestos orgánicos mayoritarios obtenidos: A, B y C, indique el tipo de reacción y en su caso, indique cuando se cumple la regla de Markovnikov.

- b) (0,5 puntos) ¿Son isómeros los compuestos B y C? ¿El compuesto A podría ser un posible isómero geométrico? Justifique las respuestas.
- c) (0,5 puntos) Para la siguiente reacción en medio ácido, formule y nombre los compuestos implicados, e indique el tipo de reacción: B + ácido etanoico →

a) $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3 + \text{KOH/EtOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ (A) A es el propeno y es una reacción de eliminación.

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O/H}^+ \rightarrow$ Da dos compuestos, uno el $\text{CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ y el

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$, siendo el mayoritario, según la regla de Markovnikov el $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ que es el propan-2-ol. La reacción es una adición.

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{oxidante (Cr}_2\text{O}_7^{2-}) / \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ es la propanona o acetona y se produce por la oxidación de un alcohol secundario.

b) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ no son isómeros porque no tienen la misma fórmula molecular. B tiene como fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y la fórmula de C es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Por otro lado, A no presenta isomería geométrica porque el carbono que está formando el doble enlace no es un carbono asimétrico.

c) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Propan-2- + ác. Etanoico → etanoato de isopropilo

La reacción es una esterificación

A.3 Responda a las siguientes cuestiones:

a) (0,75 puntos) Calcule el grado de disociación y el pH de una disolución 0,10 M de ácido hipobromoso, a 25 °C, si su constante de disociación, a dicha temperatura, vale $2,3 \times 10^{-9}$.

b) (0,75 puntos) Calcule la molaridad que debería tener una disolución de ácido sulfúrico para que su pH fuera igual al de la disolución anterior de ácido hipobromoso. Considere disociación completa del H_2SO_4 .

c) (0,5 puntos) Dados los siguientes ácidos: ácido hipobromoso ($K_a = 2,3 \times 10^{-9}$) y ácido fluorhídrico ($K_a = 7 \times 10^{-4}$), escriba la fórmula y el nombre de sus respectivas bases conjugadas, ordenándolas justificadamente según su fuerza creciente como bases.

a) Hacemos la reacción y ponemos las concentraciones de los componentes en función del grado de disociación:



Ahora ponemos la expresión de la K_a y sustituimos los datos que tenemos:

$$K_a = \frac{[\text{BrO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}]} \rightarrow \rightarrow 2'3 \cdot 10^{-9} = \frac{(0'10 \alpha)^2}{0'10(1 - \alpha)} \approx 0'10\alpha^2 \rightarrow \rightarrow \alpha = 1'5 \cdot 10^{-4}$$

Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0'10 \cdot 1'5 \cdot 10^{-4} = 1'5 \cdot 10^{-5}$ y $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow$

$\text{pH} = -\log 1'5 \cdot 10^{-5} = 4'8$

b) El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y se disocia por completo:





Como sabemos el valor de $[H_3O^+] = 1'5 \cdot 10^{-5}$ y $[H_3O^+] = 2 [H_2SO_4]$

$$[H_2SO_4] = \frac{[H_3O^+]}{2} = \frac{1'5 \cdot 10^{-5}}{2} = 7'5 \cdot 10^{-6} M$$

c) Las bases conjugadas son:

Del $HBrO \rightarrow BrO^-$ (anión hipobromito) y la del $HF \rightarrow F^-$ (anión fluoruro)

En cuanto a su fortaleza, si el ácido es fuerte, su base conjugada es débil; por tanto, como el ácido fluorhídrico es más fuerte que el ácido hipobromoso ($7 \times 10^{-4} > 2,3 \times 10^{-9}$) la base conjugada F^- es más débil que el BrO^- . $F^- < BrO^-$

A.4 La síntesis industrial del metanol viene dada por: $CO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. La reacción tiene lugar en un recipiente de 5,0 L y a 510 °C se alcanza el equilibrio, obteniéndose 0,78 mol de metanol. Calcule:

- (0,75 puntos) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio, si se ha partido de 1,0 mol de CO y 2,0 mol de H_2 .
- (0,75 puntos) Las constantes de equilibrio, K_c y K_p .
- (0,5 puntos) La entalpía de reacción estándar (suponer constante a cualquier temperatura).
Datos. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Entalpías de formación estándar a 25 °C ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $CO(g) = -110,5$; $CH_3OH(g) = -238,7$.

a) Hacemos la reacción y la tabla de equilibrio



$$\begin{array}{ccc} n_i & 1'0 & 2'0 & - \\ n_{eq} & 1'0 - x & 2'0 - 2x & x \end{array} \quad \text{siendo } x = 0'78$$

$$[CO] = \frac{(1'0 - 0'78)}{5'0} = 0'044 M; [H_2] = \frac{(2'0 - 2 \times 0'78)}{5'0} = 0'088 M;$$

$$[CH_3OH] = \frac{0'78}{5'0} = 0'16 M$$

b) $K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} \rightarrow K_c = \frac{0'16 M}{0'044 M \cdot (0'088 M)^2} = 469'6 M^{-1}$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \rightarrow 469'6 M^{-1} \left(0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 783 K \right)^{-2} = 0'11 \text{ atm}^{-1}$$

c) $\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(CH_3OH) - \Delta H_f^0(CO) = (-238'7) - (-110'5) = -128'2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

A.5 Se electroliza 1,0 L de disolución acuosa de nitrato de plata 0,10 M haciendo pasar, a través de ella, una corriente de 0,50 A y obteniéndose una masa de plata de 4,03 g, depositada en el cátodo.

- (0,5 puntos) Sabiendo que en el ánodo se desprende O_2 , escriba las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo y la reacción molecular.
- (1 punto) Calcule cuál ha sido el tiempo de duración de la electrólisis, expresado en horas, así como la concentración molar de iones plata que quedan en disolución, una vez finalizada la electrólisis. Suponga que el volumen de la disolución no varía durante la electrólisis.
- (0,5 puntos) Determine el volumen de oxígeno, en mL, obtenido en el ánodo, durante la electrólisis, medido en condiciones de presión y temperatura de 1,0 atm y 0 °C, respectivamente.

Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; Masas atómica (u): $Ag = 108,0$.

- Cátodo: $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$
 Ánodo: $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
 Reacción molecular: $4 AgNO_3 + 2 H_2O \rightarrow 4 Ag + O_2 + 4 HNO_3$

- Sabiendo que la expresión de Faraday es:

$$m(g) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \text{ despejamos } t \text{ y: } t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{4,03 \text{ g} \cdot 1 e^- \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{108,0 \text{ u} \cdot 0,5 \text{ A}} = 7200 \text{ s} = 2 \text{ h}$$

Para calcular la concentración que queda en disolución calculamos los moles que se ha reducido:

$$n(\text{Ag reducido}) = n(\text{Ag depositado}) = \frac{4,03 \text{ gr}}{108,0 \text{ gr/mol}} = 0,0373 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ag restante}) = 0,10 \cdot (1,0 - 0,0373) = 0,060 \text{ mol}$$

$$[\text{Ag restante}] = \frac{0,060}{1,0} = 0,06 \text{ M}$$

- Por estequiometría, vemos que se deposita 1 O_2 : 4 Ag, por tanto se depositan;

$$n = O_2 \text{ depositados} = \frac{0,0373}{4} = 9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

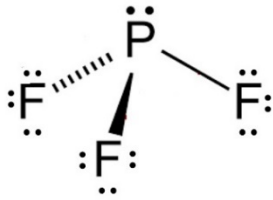
Y utilizando la ecuación de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$)

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1} \cdot 273 \text{ k}}{0,21 \text{ L}} = 210 \text{ mL}$$

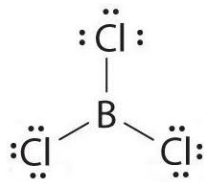
B.1 Para cada una de las moléculas PF_3 y BCl_3

- (0,5 puntos) Indique su geometría molecular según la teoría RPECV.
- (0,5 puntos) Indique la hibridación que presenta el átomo central.
- (0,5 puntos) Justifique su polaridad y escriba el tipo de fuerzas intermoleculares que presenta.
- (0,5 puntos) Razone cuál de ellas es más soluble en agua.

a) PF_3 tiene una estructura piramidal trigonal mientras que el BCl_3 es trigonal plana.



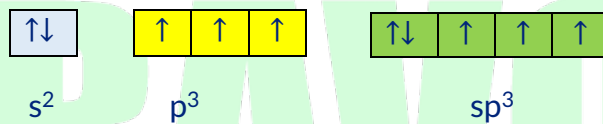
Se ve que es una molécula AB_3E , en donde los electrones libres que presenta el P producen repulsión sobre el resto de enlaces.



En este caso, la molécula es del tipo AB_3 y no hay ninguna dirección antienlazante, de ahí que la molécula sea trigonal plana.

b) La hibridación del P en el PF_3 es sp^3

Hacemos la configuración electrónica del P ($Z = 15$)



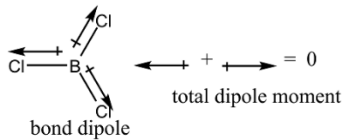
Hacemos lo mismo con el B y vemos que uno de los electrones del orbital $3s$ pasa a un orbital $3p$ de manera que la hibridación es sp^2



c) PF_3 es una molécula polar porque sus enlaces son polares y por su geometría no se cancelan y además tienen un par de electrones no enlazantes.

Se unen mediante fuerzas de Van der Waals, en concreto fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión.

El BCl_3 es una molécula apolar porque los momentos dipolares de los enlaces se cancelan y se unen mediante fuerzas de dispersión o fuerzas de London.



d) El PF_3 al ser polar es soluble en agua mientras que el BCl_3 no.

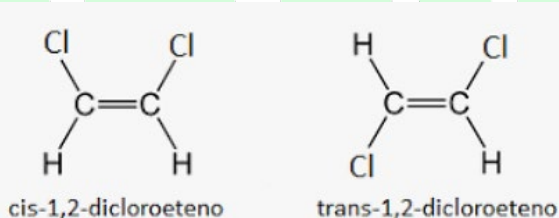
B.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,5 puntos) Formule y nombre los posibles isómeros de fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
- (0,5 puntos) De los compuestos: 1,2-dicloroetano y 1,1-dicloroetano, indique de forma razonada, cuál o cuáles presentan isomería geométrica, e identifique cada isómero geométrico con su nombre completo.
- (1 punto) El etanol, el 1,2-dibromoetano, el cloroetano y el etano pueden obtenerse a partir del mismo compuesto. Indique de qué compuesto se trata, escriba las reacciones, condiciones, reactivos correspondientes, e indique el tipo de reacción que lleva a la obtención de cada uno de esos cuatro compuestos químicos.

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ que es el etanol y el $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ que es el dimetil éter.
- Formulamos los compuestos: CHCl=CHCl (1,2-dicloroetano) y $\text{Cl}_2\text{C=CH}_2$ (1,1-dicloroetano)

Para que tengan isomería geométrica, tienen que cumplir la condición de que los C que presentan un doble enlace están unidos a distintos sustituyentes, de manera que si los sustituyentes que son semejantes están colocados en el mismo sitio se llama cis y si están en lados contrarios es trans.

El 1,2-dicloroetano sí cumple esta condición



En el caso del 1,1-dicloroetano no, ya que los Cl están en el mismo C.

- Todos proceden del eteno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Las reacciones son:



B.3 A la temperatura de 45 °C se produce la reacción: $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, con una velocidad de descomposición del N_2O_5 de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- (0,75 puntos) Determine, en esas mismas condiciones, la velocidad a la que se forma el NO_2 y el O_2 .
- (0,75 puntos) Sabiendo que la constante de velocidad a 45 °C, es $6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, escriba justificadamente la ecuación de velocidad de la reacción y calcule la velocidad de reacción cuando la concentración de N_2O_5 es $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (0,5 puntos) Utilizando la ecuación de Arrhenius, justifique si es verdadera la siguiente afirmación: “La velocidad de una reacción puede aumentar si se lleva a cabo por un mecanismo diferente en el que se rebaje su energía de activación, por el uso de un catalizador adecuado”.

a) Ponemos la expresión de la velocidad de todos los productos implicados:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = d \frac{[\text{O}_2]}{dt}$$

Al comparar las velocidades:

$$V_a (\text{NO}_2) = 2 \cdot v_d (\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_a (\text{O}_2) = (1/2) v_d (\text{N}_2\text{O}_5) = (1/2) 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

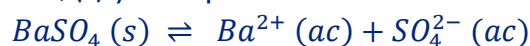
- Primero tenemos que saber el orden de la reacción que lo determinamos viendo las unidades de la constante de velocidad. Comprobamos que es de orden 1, por tanto $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$
 $V = 6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0,10 = 6,08 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Verdadero. Un catalizador cambia el mecanismo de la reacción produciendo un descenso en la energía de activación. Según la ecuación de Arrhenius, si baja la E_a , aumenta la K y cuando aumenta la constante, aumenta la velocidad de reacción.

B.4 Se mezclan 10 mL de cloruro de bario 0,10 M con 40 mL de sulfato de sodio 0,10 M.

- (0,75 puntos) Escriba la ecuación de la reacción entre ambas sales y la del equilibrio de solubilidad de la sal precipitante, detallando el estado de todas las especies. Calcule si precipitará sulfato de bario. Suponga volúmenes aditivos.
 - (0,75 puntos) Calcule la concentración, en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, de SO_4^{2-} , una vez alcanzado el equilibrio de precipitación.
 - (0,5 puntos) Razone cómo varía la solubilidad de una disolución saturada de sulfato de bario en agua, si se le adicionan unas gotas de disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico.
- Datos. $K_s (\text{BaSO}_4) = 1,5 \times 10^{-9}$. Masas atómicas (u): O = 16,0; S = 32,0.



La sal precipitante es el $\text{BaSO}_4 (\text{s})$ y su equilibrio de solubilidad es:



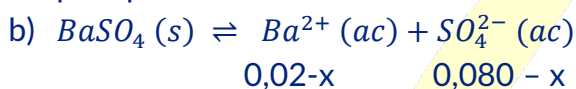
Como el Ba^{2+} viene del $BaCl_2$ y el SO_4^{2-} del Na_2SO_4 , calculamos los moles de cada uno de ellos en la mezcla y a partir de ahí la concentración molar, teniendo en cuenta que los volúmenes son aditivos.

$$[Ba^{2+}] = \frac{10 \cdot 10^{-3} L \cdot 0'10 M}{50 \cdot 10^{-3} L} = 0'020 M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{40 \cdot 10^{-3} L \cdot 0'10 M}{50 \cdot 10^{-3} L} = 0'080 M$$

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0'02 \cdot 0'08 = 1'6 \cdot 10^{-3} M^2$$

Como este valor es superior a la K_s del sulfato de bario, podemos afirmar que el $BaSO_4$ sí precipita



$$0,02-x \qquad 0,080 - x$$

$$K_s = 1,5 \times 10^{-9} = (0,020 - x) \cdot (0,080 - x) \Rightarrow x \approx 0,020 M$$

$$[SO_4^{2-}] = (0,080 - x) = (0,080 - 0,020) = 0,060 M$$

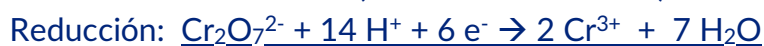
$$0,060 M = 0,060 \frac{mol}{L} \cdot 96 \frac{g}{mol} \cdot \frac{1 L}{1000 ml} = 5,8 \times 10^{-3} \frac{g}{ml}$$

- c) Al agregar unas gotas de H_2SO_4 a la disolución saturada de $BaSO_4$, aumenta la concentración de iones SO_4^{2-} , lo que desplaza el equilibrio de solubilidad hacia los reactivos (debido al efecto del ion común). Esto reduce la solubilidad y provoca la precipitación de $BaSO_4$.

B.5 La reacción de oxidación del sulfato de hierro(II) con el dicromato de potasio, en medio ácido sulfúrico, produce sulfato de hierro(III), sulfato de cromo(III), sulfato de potasio y agua.

- a) (1 punto) Utilizando el método del ion electrón escriba ajustadas las semirreacciones de oxidación y reducción y las reacciones iónica y molecular.
- b) (1 punto) Calcule los mL de disolución 0,050 M de $K_2Cr_2O_7$ que son necesarios para oxidar 50 mL de una disolución 0,30 M de sulfato de hierro(II).

- a) Después de comprobar que el que se oxida es el Fe y el que se reduce el Cr, ajustamos cada elemento en sus respectivas semirreacciones, así como los oxígenos y los hidrógenos; por último se ajustan los electrones y obtenemos la reacción iónica global y la molecular.



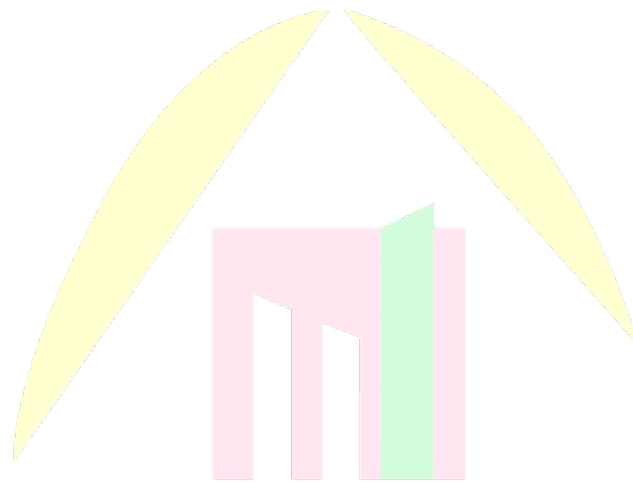
- b) Por la estequiometría de la reacción $6 FeSO_4 : K_2Cr_2O_7$. Por lo tanto:

$$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{n(FeSO_4)}{6}$$

Y como:

$$\text{Volumen}(K_2Cr_2O_7) \cdot M(K_2Cr_2O_7) = \text{Volumen}(FeSO_4) \cdot M(FeSO_4)$$

$$V \cdot 0'050 = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0'3/6 \rightarrow V = 0'050 \text{ L} = 50 \text{ mL}$$



BRAVOSOL

Sistemas Personalizados de Enseñanza