

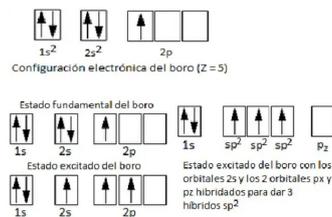
A.1 Responda las siguientes cuestiones.

a) (0,75 puntos) Para las moléculas: BCl_3 y NCl_3 , indique la hibridación del átomo central y su geometría, y justifique su polaridad.

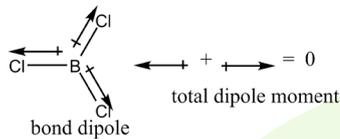
b) (0,75 puntos) Explique los conceptos de sustancias moleculares y sólidos covalentes describiendo los tipos de enlaces y fuerzas intermoleculares que intervienen.

c) (0,5 puntos) Justifique si el bromo tiene mayor punto de fusión que el bromuro de potasio.

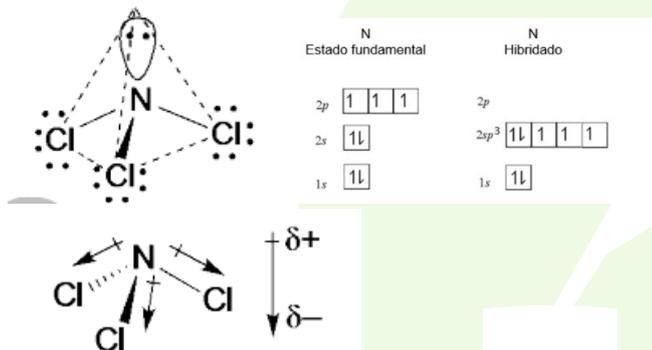
a) BCl_3 : La hibridación del átomo central (B) es sp^2



La geometría es trigonal plana y es apolar porque la suma de los momentos dipolares es igual a 0.



NCl_3 : La hibridación del átomo central (N) es sp^3 y su geometría es piramidal trigonal.



Dado que la suma de los momentos dipolares no se anula, la molécula de NCl_3 es polar.

b) Las sustancias moleculares se forman por moléculas que tienen sus átomos unidos entre sí por enlaces covalentes y la unión entre las moléculas se produce por fuerzas intermoleculares más débiles que el enlace covalente como son el enlace de hidrógeno o las fuerzas de Van der Waals; mientras que los sólidos covalentes únicamente son átomos unidos entre sí por enlaces covalentes formando cristales sólidos y muy estables.

c) El bromuro de potasio es una sal iónica, mientras que el bromo se trata de una molécula covalente apolar. Las sales iónicas presentan estructuras cristalinas muy sólidas establecidas a partir de fuerzas electroestáticas, mientras que las sustancias covalentes apolares solo tienen a su disposición las Fuerzas de Van der Waals más débiles de todas; las de tipo London o de dispersión. Es por eso el Br_2 no puede tener mayor punto de fusión que el KBr , y esto se refleja en la realidad cuando vemos que a temperatura ambiente el primero es un líquido mientras que el segundo es un sólido.

A.2 Responda las siguientes cuestiones:

- a) (0,5 puntos) Formule los siguientes compuestos: 2-cloro-4-metilhexanamida; etinilmetil éter.
 b) (1 punto) Complete las siguientes reacciones, diga de qué tipo son, y en su caso, la regla que siguen, y nombre el/los producto/s orgánico/s obtenido/s.



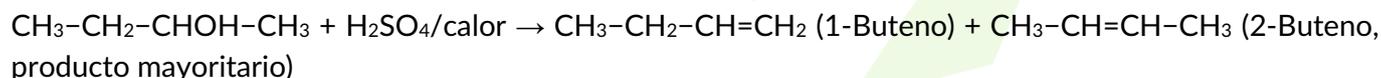
- c) (0,5 puntos) Indique el nombre del polímero que se obtiene a partir de cloroeteno, diga el tipo de reacción por la que se forma y formule la unidad repetitiva del polímero.

- a) 2-cloro-4-metilhexanamida: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CHCl-CONH}_2$

Etinilmetil éter: $\text{CH}\equiv\text{C-O-CH}_3$

- b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{calor} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (1-Propeno) + H_2O .

Es una reacción de eliminación, en concreto en este caso por deshidratación.



También es una reacción de eliminación y en este caso, como salen dos compuestos se utiliza la regla de Saytzeff para determinar el producto mayoritario, que nos dice que el H sale del C adyacente al C que lleva el OH y contiene menos H (en este caso el C3)

- c) El polímero obtenido, a través de mecanismo de adición, es el PVC o vinilo; con fórmula molecular: $(\text{-CH}_2\text{-CHCl-})_n$.

A.3 Responda las siguientes cuestiones:

- a) (0,5 puntos) Para las sustancias NH_4^+ , Cl^- y HClO , justifique cuáles son sus bases o ácidos conjugados, escribiendo el equilibrio correspondiente según la teoría de Brönsted-Lowry.

- b) (0,5 puntos) Para las sustancias NH_4^+ , Cl^- y HClO justifique y ordene de menor a mayor basicidad las que son bases y las bases conjugadas de las que son ácidos.

- c) (1 punto) Calcule el volumen de disolución acuosa preparada con 2,0 g de HClO para que el pH sea 2.

Datos. $K_a(\text{HClO}) = 3,2 \times 10^{-8}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

Masas atómicas (u): H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5.

- a) Teniendo en cuenta que según Brönsted-Lowry un ácido o una base son sustancias capaces de donar o aceptar protones:

- NH_4^+ se trata de un ácido por ser capaz de ceder un protón, por lo que su base conjugada será $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ (amoniaco) + H^+
- Cl^- se trata de una base por ser capaz de aceptar un protón (aunque muy débil y sin apenas actividad ácido-base), por lo que su ácido conjugado será $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl}$ (ácido clorhídrico) + OH^-
- HClO se trata de un ácido por ser capaz de ceder un protón, por lo que su base conjugada será $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^-$ (hipoclorito) + H^+

- b) HCl es un ácido fuerte (no forma equilibrios ácido base), por lo que como se ha comentado antes su base conjugada apenas va a tener carácter básico (es un ion muy estable).

Para comparar el amoniaco y el hipoclorito, necesitamos comparar sus valores de K_b . La del amoniaco la tenemos, pero la del hipoclorito no; por lo que la calcularemos utilizando la K_a del ácido hipocloroso a partir de la siguiente ecuación:

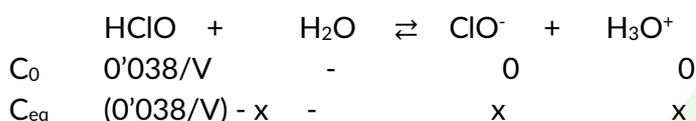
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-8}} = 3,13 \cdot 10^{-7}$$

Como el amoniaco tiene una mayor K_b que el hipoclorito, será una especie más básica; por lo que el orden de menor a mayor basicidad será el siguiente:



c) Primero calculamos el nº de moles iniciales:

$$n^\circ \text{ moles} = \frac{2'0 \text{ gr}}{52'5 \text{ gr mol}^{-1}} = 0'038 \text{ mol}$$



Conocemos la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ porque nos dan el pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} = 0'010 \text{ M}$$

$$\text{Como: } K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \rightarrow 3'2 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{(0'038/V) - x}$$

Como la K_a es muy pequeña, podemos despreciar x frente a $(0'038/V)$ y nos queda:

$$V = \frac{K_a \cdot 3,81 \cdot 10^{-2}}{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-8} \cdot 3,81 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 1'22 \cdot 10^{-5} \text{ L}$$

A.4 Se coloca una muestra de 7,2 g de $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ en un recipiente de 4,0 L, cerrado al vacío y a 23 °C. La muestra se descompone alcanzando el equilibrio: $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$, siendo la presión total de 0,80 atm.

a) (1 punto) Determine la cantidad en mol de cada especie en el equilibrio.

b) (0,5 puntos) Obtenga K_c y K_p .

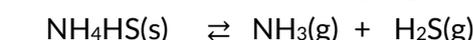
c) (0,5 puntos) Calcule el porcentaje de sólido descompuesto.

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

Masas atómicas (u): H = 1,0; N = 14,0; S = 32,0.

a) Primero calculamos los moles y la concentración inicial del NH_4HS

$$n^\circ = \frac{7'2 \text{ gr}}{51'0 \text{ gr/mol}} = 0'14 \text{ mol.} \quad C_0 = \frac{0'14 \text{ mol}}{4'0 \text{ L}} = 0'035 \text{ M}$$



Es un equilibrio heterogéneo, en el que la presión total solo va a estar afectada por el amoniaco y el ácido sulfhídrico por ser los únicos gases del equilibrio. Por eso mismo podemos expresar los moles totales gaseosos como $2x$.

Y a partir de la ecuación de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = 2x \rightarrow x = \frac{P_T \cdot V}{2 \cdot R \cdot T} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Este último resultado son los moles en el equilibrio tanto del NH_3 como del H_2S . Para calcular los moles en el equilibrio de NH_4HS , hacemos la resta establecida ($0'14 - 0'066$) y nos da un valor de $7'4 \cdot 10^{-2}$ mol de la sal.

$$n_{\text{eq}}(\text{NH}_3) = n_{\text{eq}}(\text{H}_2) = 0'066 \text{ mol}; n_{\text{eq}}(\text{NH}_4\text{HS}) = 0'074 \text{ mol}$$

b) Primero calculamos K_c , y para ello calculamos las concentraciones en el equilibrio de cada especie a partir del volumen del recipiente y los moles de cada especie **gaseosa** (los sólidos puros no se tienen en cuenta a la hora de calcular constantes de equilibrio).

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] = \frac{6'6 \cdot 10^{-2}}{4} = 1'7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}] = 2'72 \cdot 10^{-4}$$

A continuación calculamos K_p teniendo en cuenta la relación entre K_c y K_p

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}, \text{ como } \Delta n_g = 2 - 0 = 2 \rightarrow$$

$$K_p = 2'72 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (23 + 273 \text{ K}))^2 = 0,16 \text{ atm}^2$$

c) El porcentaje de sólido descompuesto será lo que desaparece de sólido al llegar al equilibrio (lo cual es el valor de X según está ilustrado más arriba) dividido entre el total de sólido que había inicialmente, todo esto multiplicado por 100. Así obtenemos lo siguiente:

$$\frac{6,6 \cdot 10^{-2}}{0,14} \cdot 100 = 47,14\% \text{ de sólido descompuesto}$$

A.5 Se lleva a cabo la electrólisis de bromuro de plomo (II) fundido, utilizando una corriente de 12 A.

a) (0,75 puntos) Ajuste las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo, en el cátodo y la reacción iónica global, identificando el electrodo positivo y negativo.

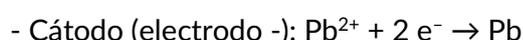
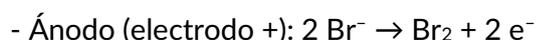
b) (0,5 puntos) Calcule la fuerza electromotriz necesaria para llevar a cabo la electrólisis.

c) (0,75 puntos) Determine el tiempo que debe mantenerse la corriente para obtener 10,0 g de plomo.

Datos. $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masa atómica (u): $\text{Pb} = 207,2$. E^0 (V): $\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,09$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = - 0,13$.

a) Vamos a tener los iones Br^- y Pb^{2+} disueltos. Atendiendo a los valores de potencial de reducción para ambas especies, como el del plomo es menor que el del bromo; sabemos que el plomo va a actuar oxidándose y el bromo reduciéndose en condiciones de espontaneidad. Pero como se está produciendo una electrólisis, en la cual hay que aplicar energía para que ocurra el proceso contrario al que ocurriría de forma espontánea, el bromuro se oxida a bromo molecular y el catión de plomo se reduce a plomo sólido.



- Reacción iónica global: $2 \text{Br}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Pb}$

b) La fuerza electromotriz debe ser igual o superior al potencial de la pila electrolítica, que como hemos analizado debe ser menor que cero porque estamos trabajando en una electrólisis. Si la fuerza electromotriz es menor que el potencial de la pila electrolítica, no vamos a aportar la suficiente energía a la reacción como para que esta ocurra de forma espontánea. Calculamos el potencial de la pila.

$$E^0 \text{ proceso} = E^0 \text{ cátodo} - E^0 \text{ ánodo} = -0,13 - 1,09 = -1,22 \text{ V}$$

La fuerza electromotriz que hay que aplicar, por lo tanto, tiene que ser mayor a $-1,22 \text{ V}$.

c) Primero calculamos la energía eléctrica que necesitamos para obtener esa masa de plomo.

$$10 \text{ g Pb} \frac{1 \text{ mol Pb} \cdot 2 \text{ mol } e^- \cdot 96485 \text{ C}}{207,2 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol Pb} \cdot 1 \text{ mol } e^-} = 9313,22 \text{ C}$$

Sabemos que la intensidad de corriente, medida en Amperios; es el resultado de dividir la carga eléctrica que fluye por la corriente por unidad de tiempo, por lo que:

$$I = \frac{Q}{t} \rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{9313,22}{12} = 776,1 \text{ s}$$

B.1 Responda las siguientes cuestiones:

a) (0,5 puntos) Para el átomo de hidrógeno, calcule la energía del electrón en la segunda órbita, según el modelo atómico de Bohr. Justifique el significado del signo.

b) (1 punto) Haciendo uso de los números cuánticos obtenga razonadamente el número máximo de subniveles, orbitales y electrones que hay en el tercer nivel energético de un átomo.

c) (0,5 puntos) Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental del elemento A ($Z = 29$) y de su ion más estable.

Dato. $R_H = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$.

a) Bohr, en su teoría sobre la estructura del átomo de hidrógeno; estableció que las diferentes órbitas electrónicas estaban cuantizadas en términos de energía, todo en base a la siguiente fórmula:

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

Siendo R_H la constante de Rydberg y n el orbital en el que nos encontramos. El signo negativo que tiene la fórmula se añade para tener en cuenta que tener electrones girando alrededor de un núcleo de protones (y de neutrones) siempre es más estable que tener todos estos elementos por separado.

Sustituyendo en la ecuación, siendo $n = 2$:

$$E_n = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{2^2} = -5,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b) -n: Como estamos en el tercer nivel energético, su valor va a ser 3.

-l: Este número cuántico va a poder tomar el valor desde 0 a $n-1$, esto es; desde 0 hasta 2, lo cual quiere decir que $n = 3$ va a tener tres subniveles que serán $l = 0, 1$ y 2 con orbitales s, p y d.

- m_l : Este número cuántico va a poder tomar el valor desde $-l$ hasta l pasando por el 0 para cada subnivel del orbital, haciendo referencia a las posibles disposiciones espaciales de los mismos. El subnivel s solo va a poder tomar el valor 0 (es una esfera), el p va a poder tomar los valores $-1, 0$ y 1 (lo cual hace referencia a los ejes cardinales X, Y y Z) y el d va a poder tomar los valores $-2, -1, 0, 1$ y 2 (conformaciones espaciales de XX, XY, YY, YZ y ZZ). Si sumamos todas las posibilidades, tenemos que el número máximo de valores de m_l es de 9.

- m_s : Este número cuántico hace referencia al espín de un electrón. Siguiendo el principio de exclusión de Pauli, en cada conformación espacial de los subniveles de los orbitales solo puede haber dos electrones; que tendrán sentidos de movimiento contrarios. El valor para estos sentidos solo puede ser $+1/2$ o $-1/2$.

Por tanto, el número máximo de electrones que puede haber en el tercer nivel será 18.

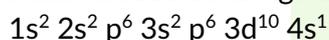
c) Tenemos un átomo con 29 protones y que está en estado neutro inicialmente, por lo que sabemos que tendrá 29 electrones para poder compensar las 29 cargas positivas del núcleo del átomo. Conociendo el número de electrones del átomo, solo tenemos que seguir la distribución electrónica de Aufbau; que establece que los electrones van a ocupar preferente los orbitales y subniveles de menor energía para tener la mayor estabilidad posible. La configuración electrónica queda de esta manera:



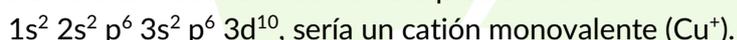
Para determinar la configuración de su ion más estable, debemos saber que los átomos alcanzan estabilidad al alcanzar configuración electrónica de gas noble. En este caso, el cobre estará intentando "imitar" al Argón; por lo que va a querer deshacerse de sus dos electrones del cuarto orbital para tener su última capa vacía y tener su última capa llena como el Argón. Si hacemos esto obtenemos la siguiente configuración electrónica:



Este catión definitivamente es posible, pero hay algo que nos debe llamar la atención en un primer momento; y es que el Argón no tiene electrones en el subnivel d (aunque podría tenerlos, pero no los tiene); mientras que el cobre sí que los tiene, y además no tiene el orbital d completo, le falta un electrón... Hemos perdido la última capa electrónica pero la anterior no está llena, por lo que aunque es un catión posible; no va a ser el más estable. Para obtener el catión más estable, antes de vaciar la última capa vamos a tener que llenar el orbital d, y esto lo vamos a conseguir mediante una promoción electrónica desde 4s hasta 3d de un único electrón; quedando la configuración electrónica todavía en estado neutro de la siguiente forma:



Ahora sí que podemos vaciar el último nivel electrónico con la seguridad de que la capa anterior está llena y vamos a obtener el catión más estable para el cobre.



B.2 Responda las siguientes cuestiones:

a) (1 punto) Nombre los siguientes compuestos: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$;



b) (0,5 puntos) Formule la siguiente reacción, indique de qué tipo es, el nombre de la regla que sigue y del/de los producto/s orgánico/s obtenido/s: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow$

c) (0,5 puntos) Esquematice y ajuste la reacción que tiene lugar por la unión sucesiva del monómero etanodiol con el monómero ácido pentanodioico. Detalle como producto la unidad repetitiva. Nombre el tipo de reacción y la clase de polímero que se obtiene.

a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$: 2-etil-3-metilbut-1-eno

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$: etilamina (también puede ponerse etanamina).

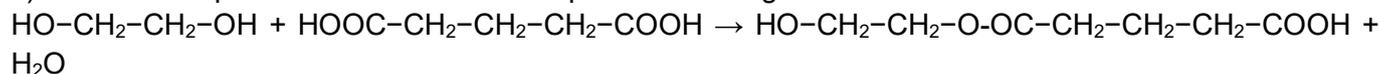
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$: 3,3-dimetilbutan-2-ol

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$: etanoato de fenilo

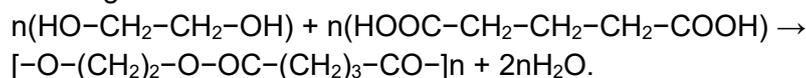


Como salen dos compuesto orgánicos, el 2-bromo-propano y el 1-bromo-propano; tenemos que confirmar mediante la regla de Markorvnikov que es el 2-bromo-propano el compuesto mayoritario, ya que según esta regla, en las reacciones de adición por hidrohlogenación, como es este caso, el H se une al C menos sustituido, es decir, al C que presenta más H.

c) La reacción que va a ocurrir de forma repetitiva es la siguiente:



Se trata de una reacción de condensación o esterificación entre un alcohol y un ácido con pérdida de una molécula de agua. Teniendo en cuenta que por cada nueva unión que se forma se pierde una molécula de agua, podemos establecer que la reacción de polimerización para la obtención del poliéster es la siguiente:



B.3 En la tabla se detallan los resultados experimentales que se obtienen de la velocidad inicial para la reacción: $\text{A (ac)} + \text{B (ac)} \rightarrow \text{C (ac)}$, con diferentes concentraciones de los reactivos

Experimento	[A (ac)] / M	[B (ac)] / M	v_0 / mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	0'1	0'1	4'0x10 ⁻⁴
2	0'2	0'1	1'6x10 ⁻³
3	0'5	0'1	1'0x10 ⁻²
4	0'5	0'5	1'0x10 ⁻²

a) (1 punto) Calcule los órdenes parciales y total de la reacción.

b) (1 punto) Escriba la ecuación de velocidad y obtenga la constante de velocidad y sus unidades.

a) Este tipo de experiencias se hacen para determinar la ecuación de la velocidad de una reacción en la que dos o más reactivos intervienen en la velocidad de la reacción y consiste en estudiar cómo afecta a la velocidad de la reacción el aumento de uno de los reactivos dejando el otro constante para poder omitirlo de la ecuación y así obtener uno a uno los órdenes parciales de cada reactivo y determinar finalmente la Ley de la velocidad de la reacción.

- **Para el reactivo A:** Podemos tomar tanto los experimentos 1 y 2 como los experimentos 1 y 3, en este caso vamos a tomar los experimentos 1 y 2 (si cogemos los otros dos experimentos, el resultado obtenido será el mismo).

Partimos de la ecuación de velocidad: $v = k [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$ al que vamos a sustituir los datos de la tabla

·Experimento 1: $4 \cdot 10^{-4} = K \cdot 0,1^m \cdot 0,1^n$.

·Experimento 2: $1,6 \cdot 10^{-3} = K \cdot 0,2^m \cdot 0,1^n$.

Se establece una relación entre los dos experimentos, dividiendo las dos ecuaciones obtenidas y despejando n. (Dividimos la segunda entre la primera para que los cálculos sean más sencillos, pero se puede hacer al revés y daría el mismo resultado si el desarrollo matemático es correcto).

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-4}} = \frac{K \cdot 0,2^m \cdot 0,1^n}{K \cdot 0,1^m \cdot 0,1^n}$$

Eliminamos los términos que son iguales tanto en el denominador como en el numerador, y obtenemos que la división de las velocidades da 4.

$$4 = \frac{0,2^m}{0,1^m} = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^m = 2^m \rightarrow 4 = 2^m \rightarrow 2^2 = 2^m$$

Despejando la ecuación exponencial, obtenemos que $m=2$, por lo que el orden parcial con respecto al reactivo A es de 2.

- **Para el reactivo B:** Debemos tomar sí o sí los experimentos 3 y 4, porque son los únicos que entre ellos tienen la concentración del reactivo A constante mientras que la del reactivo B cambia. Aquí no es necesario hacer ningún cálculo, puesto que es fácil identificar que la concentración de A no es el único valor que se mantiene constante del experimento 3 al 4; la velocidad también permanece en el mismo valor a pesar de que aumentamos cinco veces la concentración de B. Es por eso por lo que podemos afirmar que el reactivo B no influye en la velocidad de la reacción, teniendo un orden parcial de 0.

Comprobamos haciendo los cálculos:

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{1'0 \cdot 10^{-2}}{1'0 \cdot 10^{-2}} = \frac{K \cdot 0'5^m \cdot 0'5^n}{K \cdot 0'5^m \cdot 0'1^n}$$

$$1 = \frac{0,5^n}{0,1^n} = \left(\frac{0,5}{0,1}\right)^n = 5^n \rightarrow 1 = 5^n \rightarrow 5^0 = 5^n \rightarrow n = 0$$

En concreto: el orden parcial respecto de A es 2; respecto de B es 0 y el orden total de la reacción es 2 + 0, por tanto 2

b) La ecuación de la velocidad, finalmente; quedará de la siguiente forma:

$$V = K \cdot [A]^2$$

Despejamos k utilizando cualquiera de los datos de los experimentos del enunciado porque como sabemos, la constante cinética no depende de las concentraciones, usamos en este caso los datos del experimento 1. No nos olvidamos de poner las unidades para determinar así las unidades de la constante:

$$k = \frac{v}{[A]^2} \rightarrow k = \frac{4'0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0'1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 0'04 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

B.4 Responda las siguientes cuestiones justificando la respuesta:

- (0,5 puntos) ¿Qué tipo de reacciones tienen $K_c = K_p$?
- (0,5 puntos) ¿La constante de equilibrio de una reacción aumenta o disminuye por un aumento de temperatura?
- (0,5 puntos) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c en función de concentraciones y K_p en función de presiones para la reacción: $2 \text{ CaSO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{ CaO} (\text{s}) + 2 \text{ SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$.
- (0,5 puntos) ¿Se modifica el equilibrio de la reacción del apartado c) al realizar la reacción en presencia de un catalizador?

a) Partimos de la ecuación que nos permite relacionar K_c con K_p , que es la siguiente:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(\text{g})}$$

Para que $K_c = K_p$, se tienen cumplir que $(RT)^{\Delta n(\text{g})} = 1$, y eso solo ocurre cuando la variación de moles gaseosos entre los productos y los reactivos es cero, $\Delta n(\text{g}) = 0$.

b) Debemos tener en cuenta que en las reacciones químicas no solo interviene el aspecto de reordenamiento atómico y formación de nuevas moléculas, sino que también hay un componente termodinámico que nos permite establecer si una reacción química es o no espontánea; esto es, si necesita energía para ocurrir o si libera energía al ocurrir; siendo el primer caso una reacción endotérmica no espontánea y el segundo una reacción exotérmica espontánea. Por lo general, en una reacción en equilibrio, hay una reacción endotérmica y la reacción que va en sentido contrario es exotérmica.

Cuando se produce una variación de la temperatura, se desequilibra la reacción y se produce un desplazamiento para restablecer el equilibrio. Según el Principio de Le Châtelier, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que la reacción absorbe calor; por tanto en una reacción endotérmica se desplaza hacia la formación de los productos y en consecuencia, la constante aumenta.

En una reacción exotérmica ocurre lo contrario, es decir, si se produce un aumento de temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos y la constante de equilibrio desciende.

c) Solo tendremos en cuenta los reactivos y productos que están en estado gaseoso, por tanto:

$$Kc = [SO_2]^2 \cdot [O_2] \quad \text{y} \quad Kp = P_{(SO_2)}^2 \cdot P_{(O_2)}$$

d) La presencia de un catalizar no interviene en el equilibrio de una reacción porque no modifica las concentraciones de los reactivos o productos; lo que hace es modificar la velocidad de la reacción, aumentado la velocidad de reacción o disminuyéndola en función de la naturaleza del catalizador que se utilice. Si el catalizador es positivo, la reacción es más rápida y si es un catalizador negativo, la reacción se produce de manera más lenta.

B.5 Se hacen reaccionar 3,3 g de azufre sólido con 15 g de $K_2Cr_2O_7$ en medio básico, para dar SO_2 , Cr_2O_3 y KOH .

a) (0,75 puntos) Ajuste por el método del ion-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción, así como las reacciones iónica y molecular.

b) (0,5 puntos) Indique las especies que actúan como oxidante y reductora.

c) (0,75 puntos) Determine cuál es el reactivo limitante de la reacción y calcule el volumen de dióxido de azufre SO_2 que se obtendrá, medido a 1 atm y 25 °C.

Datos. Masas atómicas (u): H = 1,0; O = 16,0; S = 32,1; K = 39,1; Cr = 52,0;
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

a) En primer lugar formulamos la reacción:



Comprobamos que le Cr se reduce mientras que el S se oxida.

A partir de ahí, empezamos el ajuste

Semirreacción de oxidación: $S \rightarrow SO_2$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_2O_3$

Lo que se hace ahora es añadir moléculas de agua para ajustar los átomos de oxígeno pero en el lado en donde hay más O ya que estamos en medio básico.

Semirreacción de oxidación: $S \rightarrow SO_2 + 2 H_2O$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 4 H_2O \rightarrow Cr_2O_3$

A continuación, añadimos OH^- para ajustar los H (normalmente se añade el doble de las moléculas que se han añadido en la etapa anterior)

Semirreacción de oxidación: $S + 4 OH^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 4 H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 8 OH^-$

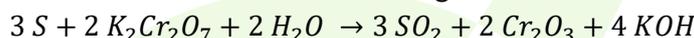
Se ajustan los electrones y se suman las semirreacciones para obtener la ecuación iónica neta:

Semirreacción de oxidación: $(S + 4 OH^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O + 4 e^-) \times 3$

Semirreacción de reducción: $(Cr_2O_7^{2-} + 4 H_2O + 6 e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 8 OH^-) \times 2$

Luego: $3 S + 2 Cr_2O_7^{2-} + 2 H_2O \rightarrow 3 SO_2 + 2 Cr_2O_3 + 4 OH^-$

Reagrupamos los iones y obtenemos la ecuación molecular global:



b) Especie oxidante: $K_2Cr_2O_7$ o $Cr_2O_7^{2-}$ si ponemos la forma iónica.

Especie reductora: S

c) Para saber qué reactivo limita la reacción, lo que hacemos es calcular los moles de cada uno de ellos.

$$n^\circ S = \frac{3 \text{ gr}}{32'1 \text{ gr/mol}} = 0'10 \text{ mol}$$

$$n^\circ K_2Cr_2O_7 = \frac{15 \text{ gr}}{294'2 \text{ gr/mol}} = 0'051 \text{ mol}$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$\frac{3 \text{ moles de } S}{2 \text{ moles de } K_2Cr_2O_7} = \frac{0'10 \text{ moles de } S}{x \text{ moles de } K_2Cr_2O_7} \rightarrow \text{moles necesarios de } K_2Cr_2O_7 = 0'067$$

Vemos que no tenemos los moles de dicromato de potasio necesarios para que reaccionen todos los moles de azufre, luego deducimos que el reactivo limitante es el $K_2Cr_2O_7$ y calculamos el volumen de SO_2 según esa estequiometría.

Calculamos ahora los moles de S que van a reaccionar:

$$\frac{3 \text{ moles de } S}{2 \text{ moles de } K_2Cr_2O_7} = \frac{x \text{ moles de } S}{0'051 \text{ moles de } K_2Cr_2O_7} \rightarrow \text{reaccionan } 0'077 \text{ moles de } S$$

Como la estequiometría entre el S y el SO_2 es mol a mol, obtendremos entonces 0'077 moles de SO_2 y a partir de ese dato, junto con la presión y temperatura del enunciado, calculamos el volumen que nos piden utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0'077 \text{ moles } SO_2 \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1'88 \text{ L}$$

$$\approx 1'9 \text{ L}$$