



(Se incluye el enunciado original tomado de las oposiciones, aunque en el año 2015 no dejaron sacar el enunciado a los opositores, de hecho cada enunciado va en una hoja y obligan a comenzar la resolución en la propia hoja del enunciado y entregarla)

El apartado b de este ejercicio es casi idéntico a oposición Castilla-La Mancha 2002 problema 3

Madrid 2015

EJERCICIO PRÁCTICO ESPECIALIDAD: FÍSICA Y QUÍMICA

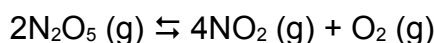
El aspirante comenzará a realizar el ejercicio práctico en el mismo folio del enunciado

CRITERIOS DE CORRECCIÓN

En los problemas se valorará la adecuada estructuración y el rigor en el desarrollo de su resolución y la inclusión de pasos detallados así como la realización de diagramas, dibujos y esquemas. Se tendrá especial rigor en la identificación de los principios y leyes físicas involucradas, la corrección de los resultados numéricos, el uso correcto de unidades, así como con los errores en la formulación, nomenclatura y lenguaje químico.

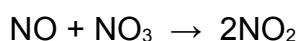
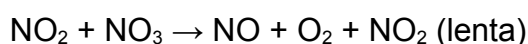
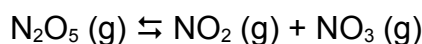
PROBLEMA 3.

A 328 K la constante de velocidad, k , de la descomposición del N_2O_5 es $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



a) Si introducimos a la temperatura de 328 K en un recipiente en el que se ha hecho el vacío N_2O_5 hasta alcanzar una presión de 205 mmHg, ¿cuál será la presión total del recipiente al cabo de 50 minutos?

b) Si se sabe que la reacción de descomposición de N_2O_5 sigue el siguiente mecanismo:



Deducir la expresión de la ecuación de velocidad de reacción que esté de acuerdo con los hechos experimentales.

c) Explicar de forma razonada la estructura de la molécula del N_2O_5 .

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

(Puntuación máxima por apartado: a) 4 puntos, b) 3 puntos, c) 3 puntos)

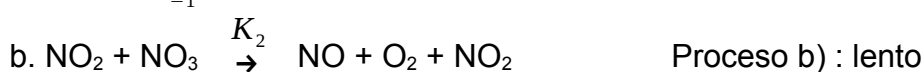
Castilla-La Mancha 2002

3. La descomposición del N_2O_5 gaseoso:



tiene una ley de velocidad que es de primer orden respecto al N_2O_5 .

El mecanismo propuesto es



Comprobar la veracidad de la ley de velocidad



Comentado por marcosjopiloco y Basileia en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181&p=19522#p19521>

Comentado por miquix y sleepylavoisier en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4181&p=28895#p28749>

Referencias:

Francisco Jarabo Friedrich, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de La Laguna Cinética Química Aplicada, problema CQA-02-12 página 42

<https://fjarabo.webs.ull.es/VirtualDoc/Curso%202012-2013/Cin%C3%A9tica%20Qu%C3%ADmica%20Aplicada/Material/Cin%C3%A9tica%20Qu%C3%ADmica%20Aplicada%20-%20Problemas.pdf#page=42>

QUÍMICA FÍSICA II Grupo A. Segundo control, 7 de abril de 2011

<http://www3.uva.es/rayon/control-2-soluciones.pdf>

http://www3.uji.es/~rajadell/index_files/IA14/tema12.pdf#page=21

<http://azufre.quimica.uniovi.es/d-qf2/lqf2-11.pdf> Problema 1

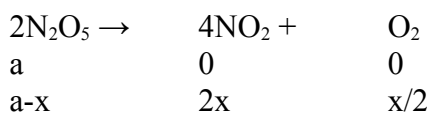
a) Las unidades de k nos indican que se trata de una cinética de primer orden, se puede comprobar sabiendo que las unidades de velocidad son (mol/L)/s y que la ecuación de velocidad es $v=k \cdot [N_2O_5]^a$. Para una ecuación de velocidad de primer orden, podríamos plantear de manera general $-kt = \ln(a-x) - \ln(a)$, pero en este caso hay coeficientes estequiométricos; enunciado da un ajuste y una constante, y ambos están relacionados. Deducimos la expresión aunque se puede plantear:

$$\frac{-1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \Rightarrow \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -2k dt \Rightarrow \ln([N_2O_5]) - \ln([N_2O_5]_0) = -2kt$$
$$\ln(a-x) - \ln(a) = -2kt$$

Utilizamos "a" para la concentración inicial, x a la variación de concentración de N_2O_5 que se descompone.

$$PV = nRT \rightarrow a = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{205/760}{0,082 \cdot 328} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$a - x = a \cdot e^{-kt} \Rightarrow x = a - a \cdot e^{-2kt} = 0,01 (1 - e^{-2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 60}) = 0,005416 \text{ mol/L}$$

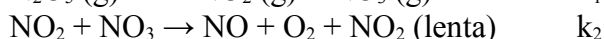
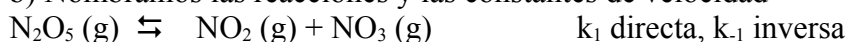


La concentración en un momento dado (el volumen es constante) es

$$a - x + 2x + \frac{x}{2} = a + \frac{3}{2} \cdot x = 0,01 + 1,5 \cdot 0,005416 = 0,018124 \text{ mol/L}$$

La presión total en ese momento es $P = cRT = 0,018124 \cdot 0,082 \cdot 328 = 0,487 \text{ atm} = 370 \text{ mmHg}$
(Expresamos resultado con 3 cifras significativas)

b) Nombramos las reacciones y las constantes de velocidad



Si el mecanismo tiene varias etapas, la etapa más lenta es la que limita y determina la velocidad global, y podemos considerar $v = v_2 = k_2 \cdot [NO_2][NO_3]$

Como tenemos un equilibrio en la 1ª etapa rápida, podemos plantear sabiendo que en el equilibrio la velocidad directa e inversa se igualan

$$K_{eq1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} \Rightarrow [NO_2][NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} [N_2O_5]$$

Sustituyendo $v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [N_2O_5] = k' \cdot [N_2O_5]$ donde $k' = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}}$ y se trata de una ecuación de



velocidad de orden 1.

>Si pensamos en la reacción original, habría que tener en cuenta los coeficientes estequiométricos, ya que tiene un 2 según ese ajuste $v = \frac{-1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$ pero simplemente modificaría la constante, no la ecuación de velocidad ni su orden.

Planteamiento por estado estacionario (ver referencias)

La reacción de la que queremos averiguar la ecuación de velocidad es $2N_2O_5 \rightleftharpoons 4NO_2 + O_2$, la llamamos A

$$v_A = \frac{-1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{-1}{2} (-k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2][NO_3]) \quad (1)$$

Tenemos concentración de $[NO_3]$ en las tres reacciones, podemos plantear para expresarla en función de las demás

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3]$$

Asumiendo estado estacionario para $[NO_3]$ (intermedio que no aparece en la final)

$$\frac{d[NO_3]}{dt} \approx 0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \quad (2)$$

$$[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]} [N_2O_5]$$

Tenemos concentración de $[NO]$ en dos de las reacciones, podemos plantear para expresarla en función de las demás

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] + \frac{1}{2}k_3[NO][NO_3]$$

Asumiendo estado estacionario para $[NO]$ (intermedio que no aparece en la final)

$$\frac{d[NO]}{dt} \approx 0 = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \quad (3)$$

$$[NO] = \frac{k_2}{k_3} [NO_2]$$

Sustituyendo (3) en la expresión (2) para $[NO_3]$

$$[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3 \frac{k_2}{k_3} [NO_2]} [N_2O_5] = \frac{k_1}{k_{-1} + 2k_2} \frac{[N_2O_5]}{[NO_2]}$$

Sustituyendo en la expresión (1) para la velocidad

$$v_A = \frac{-1}{2} \left(-k_1[N_2O_5] + k_{-1} \frac{k_1}{k_{-1} + 2k_2} \frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \right) = \frac{-1}{2} \left(\frac{-k_1(k_{-1} + 2k_2) + k_{-1}k_1}{k_{-1} + 2k_2} \right) [N_2O_5]$$

$$v_A = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [N_2O_5]$$

De nuevo vemos que se trata de una ecuación de velocidad de orden 1.

En el caso de k_2 muy pequeña (proceso lento), en el denominador $k_{-1} \gg 2k_2$ y la expresión coincide cualitativamente con la obtenida para el planteamiento de que la etapa más lenta determina a velocidad.

c) Para describir su estructura realizamos inicialmente el diagrama de Lewis, para lo que usamos las configuraciones electrónicas: para N es $1s^2 2s^2 2p^3$, con 5 electrones de valencia, y para O es $1s^2 2s^2 2p^4$, con 6 electrones de valencia.

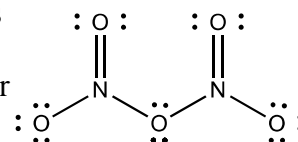
Podemos calcular el número de enlaces a representar asumiendo que los 7 átomos consiguen el octeto y no se trata de una excepción:



$$(n^\circ \text{ átomos}) \cdot 8 = (n^\circ \text{ de átomos de cada tipo}) \cdot (e^- \text{ de valencia de cada tipo}) + (n^\circ \text{ enlaces}) \cdot 2$$
$$7 \cdot 8 = 6 \cdot 5 + 5 \cdot 2 + N \cdot 2 \rightarrow N = 8 \text{ enlaces}$$

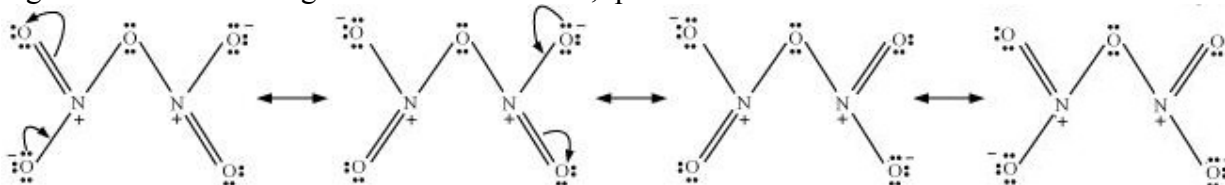
El número de electrones solitarios es $(n^\circ \text{ de átomos de cada tipo}) \cdot (e^- \text{ de valencia de cada tipo}) - (n^\circ \text{ enlaces}) \cdot 2 = 6 \cdot 5 + 5 \cdot 2 + 8 \cdot 2 = 24$, luego hay 12 pares de electrones solitarios.

Colocando un oxígeno como átomo central unido con enlaces simples a dos nitrógenos vemos que cada nitrógeno tiene está unido a los otros dos oxígenos con un enlace simple y uno doble, y hay varias maneras de colocar ese doble enlace, lo que lleva a varias estructuras de resonancia, equivalentes y con mismo peso.



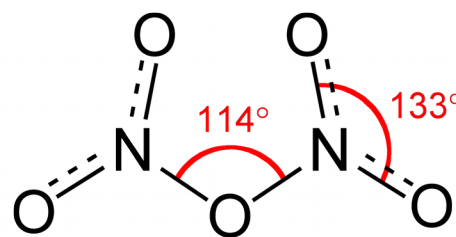
[wikimedia, public domain](#)

Se indican cuatro estructuras; el doble enlace en cada uno de los dos nitrógenos tiene dos opciones, y hay varias combinaciones entre cómo están colocados en ambos nitrógenos. El diagrama refleja expresamente la carga formal, que suele indicarse encerrada en un círculo junto a cada átomo, pero se indica cargas formales sin el círculo. Se ve como la suma de cargas formales es la carga total de la molécula, que es 0.



Estructuras resonantes N_2O_5 , licenciamiento no detallado ([fuente](#), revisado)

También se aporta un diagrama asociado al híbrido de resonancia, representación que resume en un único diagrama una mezcla de las diferentes estructuras de resonancia, por lo que aparecen líneas discontinuas simbolizando “enlaces parciales” (es un promedio de cuatro estructuras en las que hay un enlace doble en dos de ellas y dos enlaces simples en el resto). El diagrama incluye los ángulos de enlace y no incluye los pares de electrones solitarios.



[wikimedia, public domain](#)

Se podrían indicar también cargas formales promedio (el promedio de cada oxígeno para 1-,1-,0,0 es igual a 1/2-), y la carga formal de cada nitrógeno es 1+, porque siempre es 1+ en cada una de las cuatro estructuras de resonancia.

Mediante los diagramas de Lewis anteriores y la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (TRPECV) se puede razonar la geometría del átomo de oxígeno central y de los átomos de nitrógeno.

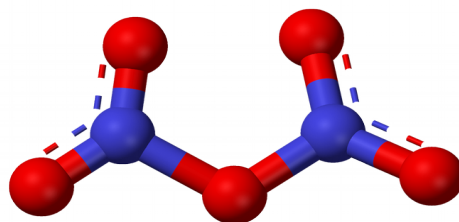
El átomo de oxígeno central tiene 4 nubes electrónicas y se disponen en los vértices de un tetraedro, estando dos vértices ocupados por pares solitarios, por lo que la geometría N-O-N es angular de aproximadamente 109°: el ángulo real es algo mayor ya que los átomos de N y los O enlazados se repelen entre sí.

Los átomos de nitrógeno tienen 3 nubes electrónicas y se disponen en los vértices de un triángulo equilátero, por lo que la geometría es triangular plana, siendo los ángulos O-N-O aproximadamente de 120°: el ángulo real es algo mayor entre los oxígenos que tienen enlaces parciales, ya que la nube de electrones asociada a los enlaces dobles es mayor y hay mayor repulsión.

Se incluye una representación tridimensional de la molécula, utilizando la asignación típica de colores según el esquema de colores CPK (Robert Corey, Linus Pauling y Walter Koltun): rojo para oxígeno y azul para nitrógeno.

La línea discontinua simboliza “enlaces parciales” como se ha comentado al hablar del híbrido de resonancia.

Mediante la teoría de hibridación, vemos que se trata de una molécula que tiene hibridación sp^3 en



[Wikimedia, public domain](#)



el átomo central de O, se combinan 3 orbitales p y 1 orbital s para dar cuatro orbitales híbridos sp^3 , dos de cuales tienen pares de electrones solitarios y los otros dos forman un enlace σ con los N. La molécula tiene hibridación sp^2 en los átomos de N, ya que se en el átomo de N se combinan 2 orbitales p y 1 orbital s para dar tres orbitales híbridos sp^2 que forman un enlace σ con cada átomo de oxígeno, y queda un orbital p sin hibridar que forma un enlace π con uno de los oxígenos. Las estructuras resonantes/mesómeros se pueden ver en la hibridación como variantes en función de con cual de los dos oxígenos se forma ese enlace π y el doble enlace, lo que ayuda a dar estabilidad al anión. La geometría mediante hibridación también lleva a que los ángulos O-N-O son de 120° , ya que es la geometría asociada a los orbitales sp^2 .