

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Explica cuáles de las siguientes reacciones, sin ajustar, modifican su composición en el equilibrio por un cambio en la presión total. Indica cómo variarían las cantidades de los productos o los reactivos si se tratase de un aumento de presión.

- a) $\text{Ni (s)} + \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4 \text{ (g)}$
- b) $\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
- c) $\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{SO}_3 \text{ (g)}$
- d) $\text{O}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O}_2 \text{ (g)}$

Solución:

Las reacciones ajustadas son:

- a) $\text{Ni (s)} + 4 \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4 \text{ (g)}$
- b) $\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + 3 \text{H}_2 \text{ (g)}$
- c) $2 \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 \text{ (g)}$
- d) $2 \text{O}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 3 \text{O}_2 \text{ (g)}$

La variación de presión en un sistema provoca una alteración en el volumen del reactor, lo aumenta si disminuye la presión o lo disminuye si la presión aumenta, y esto provoca que el equilibrio del sistema se modifique desplazándose hacia uno de los extremos de la reacción.

Si se aumenta la presión, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles. El equilibrio a) se desplaza hacia la derecha, el b) hacia la izquierda, el c) hacia la derecha y el d) hacia la izquierda.

Si la presión disminuye ocurre lo contrario al apartado anterior, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos y, por tanto, los equilibrios a) y c) se desplazan hacia la izquierda, el b) hacia la derecha y el d) permanece sin alteración.

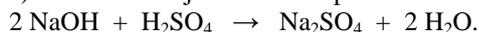
PROBLEMA 1.- Para las siguientes reacciones de neutralización, formula la reacción y calcula el pH de la disolución que resulta tras:

- a) Mezclar 50 mL de ácido sulfúrico 2 M con 50 mL de hidróxido de sodio 5 M.
- b) Añadir 0,1 g de hidróxido de sodio y 0,1 g de cloruro de hidrógeno a un litro de agua destilada.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:



La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de base reaccionan con un mol de ácido, luego, determinando los moles de ácido, el doble serán los que se consuman de base.

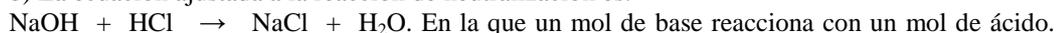
Moles de ácido: $n = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$, debiéndose emplear 0,2 moles de base. Ahora bien, los moles de base que se utilizan son:

$n' = M' \cdot V' = 5 \text{ moles} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,25 \text{ moles}$, lo que indica que el ácido es el reactivo limitante y la base se encuentra en exceso, exactamente 0,05 moles, que al encontrarse en un volumen total de 100 mL, proporciona a la disolución la concentración:

$$M(\text{NaOH}) = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,5 \text{ M, siendo el pOH que de la disolución:}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 = 0,3, \text{ y el pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,3 = 13,7.$$

b) La ecuación ajustada a la reacción de neutralización es:



En la que un mol de base reacciona con un mol de ácido. Conociendo los moles de cada reactivo se conoce el limitante, si lo hay, y de ahí el pH de la disolución.

$$\text{Moles de base: } n(\text{NaOH}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,1 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0025 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles de ácido: } n(\text{HCl}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,1 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00274 \text{ moles;}$$

El reactivo limitante es la base, sobrando 0,00024 moles de ácido, que al encontrarse disueltos en 1 L de disolución, proporciona la concentración:

$$M(\text{HCl}) = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,00024 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,00024 \text{ M, siendo el pH que de la disolución:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00024 = 3,62.$$

Resultado: a) pH = 13,7; b) pH = 3,62.

PROBLEMA 2.- Se lleva a cabo la electrolisis de ZnBr_2 fundido.

- Escribe y ajusta las semirreacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.
- Calcula cuánto tiempo tardará en depositarse 1 g de Zn si la corriente es de 10 A.
- Si se utiliza la misma intensidad de corriente en la electrolisis de una sal fundida de vanadio y se depositan 3,8 g de este metal en 1 hora, ¿cuál será la carga del ión vanadio en esta sal?

DATOS: F = 96.485 C; $A_r(\text{V}) = 50,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$.

Solución:

a) Semirreacción en el cátodo: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$.

Semirreacción en el ánodo (oxidación): $2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$.

b) De la ecuación de Faraday, despejando el tiempo, sustituyendo valores y operando, sale:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{1 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \text{ A}} = 295,1 \text{ s.}$$

c) Despejando de la expresión anterior la carga z, se obtiene como valor:

$$z = \frac{M \cdot I \cdot t}{m \cdot F} = \frac{50,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \text{ A} \cdot 3.600 \text{ s}}{3,8 \text{ g} \cdot 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.$$

Resultado: b) 295,1 s; c) 5.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La reacción ajustada $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2 \text{C}$ tiene un orden de reacción dos respecto a A y uno respecto a B. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El orden total de la reacción es 2.
- Las unidades de la constante cinética son $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- El valor de la constante cinética no se modifica si se duplica la concentración de A.
- La velocidad de la reacción es $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{A}]}{dt}$.

Solución:

a) Falsa. El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de los reactivos. Para la reacción es 3.

b) Falsa. Las unidades de la constante cinética, deducidas de su expresión de velocidad de reacción, $k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}}$, son $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) Falsa. El valor de la constante de velocidad, como su nombre pone de manifiesto, es independiente de la concentración de los reactivos, y solo depende de la temperatura y de la energía de activación de los reactivos, según pone de manifiesto la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$.

d) Falsa. La velocidad de reacción es la derivada de la concentración respecto al tiempo de un reactivo o producto, dividido por su coeficiente estequiométrico. Si se expresa para un reactivo se le antepone el signo menos, la concentración del mismo disminuye, y si se expresa para un producto se le antepone el signo positivo, su concentración aumenta. Luego, la expresión de la velocidad de reacción es:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{C}]}{dt}.$$

PROBLEMA 1.- En el siguiente sistema en equilibrio: $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 \text{ (g)}$, las concentraciones de CO, Cl₂ y COCl₂ son 0,5 M, 0,5 M y 1,25 M, respectivamente.

- Calcula el valor de K_c.
- Justifica hacia dónde se desplazará el equilibrio si se aumenta el volumen.
- Calcula las concentraciones en el equilibrio de todos los componentes si se reduce el volumen a la mitad.

Solución:

a) Conocidas la concentración de cada gas en el equilibrio, llevándolas a la expresión de la constante de equilibrio y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1,25 \text{ M}}{0,5 \cdot 0,5 \text{ M}^2} = 5 \text{ M}^{-1}.$$

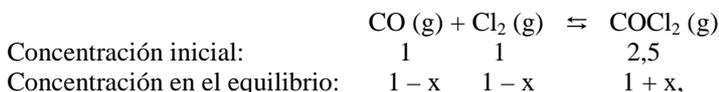
b) Al aumentar el volumen disminuye la concentración molar de los gases y, por tanto, el número de moléculas por unidad de volumen, por lo que, el sistema recupera el equilibrio alterado haciendo que se descomponga el COCl₂ en sus componentes CO y Cl₂ para así, recuperar el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece mayor número de moles, hacia la izquierda.

c) Si se reduce el volumen a la mitad se incrementa la concentración de los gases y, al contrario de lo que ocurre en el apartado anterior, el sistema recupera el equilibrio haciendo que reaccionen el CO y el Cl₂ para producir más cantidad de COCl₂.

En el equilibrio, los moles de CO y Cl₂ son los mismos, n, y los de COCl₂ son n'. La concentración en el equilibrio de los gases es:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{n \text{ moles}}{\text{Volumen}} = 0,5 \text{ M}, \text{ y } [\text{COCl}_2] = \frac{n' \text{ moles}}{\text{volumen}} = 1,25 \text{ M}. \text{ Si el volumen se reduce a la mitad, antes de que el sistema responda a la alteración producida, la concentración de los gases se duplica, es decir, } [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{n \text{ moles}}{\frac{\text{volumen}}{2}} = 2 \cdot 0,5 \text{ M} = 1 \text{ M}, \text{ y } [\text{COCl}_2] = \frac{n' \text{ moles}}{\frac{\text{volumen}}{2}} = 2 \cdot 1,25 \text{ M} = 2,25 \text{ M}, \text{ y}$$

seguidamente se consumen x moles de reactivos para producir x moles más de productos, es decir, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se determina la concentración de cada gas en el nuevo equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \Rightarrow 5 = \frac{(2,5+x) \text{ M}}{(1-x) \cdot (1-x) \text{ M}^2} \Rightarrow 5 \cdot x^2 - 11 \cdot x + 2,5 = 0, \text{ cuyas soluciones son:}$$

x₁ = 1,9 M, que se desprecia por carecer de sentido (es superior a la concentración de partida), y x₂ = 0,257 M que es la válida, siendo la concentración de cada gas en el nuevo equilibrio: [CO] = [Cl₂] = 1 - 0,257 = 0,743 M y [COCl₂] = 2,5 + 0,257 = 2,757 M.

Resultado: a) K_c = 5 M⁻¹; b) [CO] = [Cl₂] = 0,743 M y [COCl₂] = 2,757 M.

PROBLEMA 2.- Se denominan gases licuados del petróleo (GLP) a mezclas de propano y butano que pueden utilizarse como combustible en diferentes aplicaciones. Cuando se quema 1 kg de una muestra de GLP en exceso de oxígeno, se desprenden 4,95 · 10⁴ kJ. Calcula:

- Las entalpías molares de combustión del propano y del butano.
- Las cantidades (en moles) de propano y butano presentes en 1 kg de la muestra de GLP.
- La cantidad (en kg) de CO₂ emitida a la atmósfera en la combustión de 1 kg de la muestra de GLP.

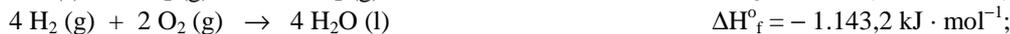
DATOS: ΔH_f^o [propano (l)] = - 119,8 kJ · mol⁻¹; ΔH_f^o [butano (l)] = - 148,0 kJ · mol⁻¹; ΔH_f^o [CO₂ (g)] = -393,5 kJ · mol⁻¹; ΔH_f^o [H₂O (l)] = -285,8 kJ · mol⁻¹; A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

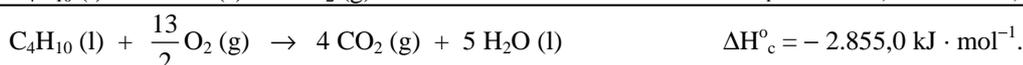
a) La ecuación de formación del CO_2 (g), H_2O (l), C_3H_8 (g) y C_4H_{10} (g), con sus entalpías correspondientes son:



Multiplicando las ecuaciones de formación del dióxido de carbono y agua, incluidas sus entalpías, por 3 y 4 respectivamente, invirtiendo la de formación del propano (cambiando el signo a su entalpía) y sumándolas, se obtiene la ecuación de combustión del propano líquido con el valor de su entalpía de combustión:



Multiplicando las ecuaciones de formación del CO_2 y H_2O , incluidas sus entalpías, por 4 y 5 respectivamente, invirtiendo la de formación del butano (cambiando el signo a su entalpía) y sumándolas, se obtiene la ecuación de combustión del butano líquido con el valor de su entalpía de combustión:



b) Llamando "x" a los gramos de propano e "y" a los de butano en el kilogramo de mezcla de GLP, y expresando sus entalpías de combustión en $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, se establece un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas para resolver y determinar los moles de cada gas en la mezcla.

Las entalpías expresadas en $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, del propano y butano son:

$$\text{Propano: } 2.203,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}.$$

$$\text{Butano: } 2.855,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58 \text{ g}} = 49,2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}.$$

El sistema de ecuaciones es:

$$\begin{cases} x + y = 1.000 \\ 50,1 \cdot x + 49,2 \cdot y = 49.500 \end{cases} \quad \begin{aligned} x &= 1.000 - y \Rightarrow 50,1 \cdot (1.000 - y) + 49,2 \cdot y = 49.500 \Rightarrow 600 \\ -0,9 \cdot y &= 0 \Rightarrow y = \frac{600}{0,9} = 666,67 \text{ g de butano y } x = 1.000 - 666,67 = 333,33 \text{ g de propano.} \end{aligned}$$

Los moles de cada una de las sustancias son:

$$\text{Propano: } 333,33 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g}} = 7,58 \text{ moles; butano: } 666,67 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58 \text{ g}} = 11,49 \text{ moles.}$$

c) Se determina la cantidad de CO_2 emitido por la combustión de cada hidrocarburo y se suman las cantidades obtenidas.

De la estequiometría de las reacciones de combustión se deduce:

$$7,58 \text{ moles } \text{C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{3 \text{ moles } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{44 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ Kg } \text{CO}_2}{1.000 \text{ g } \text{CO}_2} = 1,0 \text{ Kg } \text{CO}_2.$$

$$11,49 \text{ moles } \text{C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{4 \text{ moles } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{44 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ Kg } \text{CO}_2}{1.000 \text{ g } \text{CO}_2} = 2,02 \text{ Kg } \text{CO}_2.$$

Los kilogramos totales de CO_2 que se obtiene es: $1,0 + 2,02 = 3,02 \text{ Kg}$.

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = -2.203,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2.203,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 7,58 moles C_3H_8 y 11,49 moles C_4H_{10} ; c) 3,02 Kg.