

OPCIÓN A

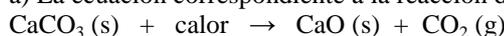
PROBLEMA 1.- La descomposición de la piedra caliza, CaCO_3 (s), en cal viva, CaO (s), y CO_2 (g), se realiza en un horno de gas.

- Escribe la reacción ajustada de la descomposición de la caliza y calcula la energía, en forma de calor, necesaria para obtener 1.000 kg de cal viva, CaO (s), por descomposición de la cantidad adecuada de CaCO_3 (s).
- Si el calor proporcionado al horno en el apartado anterior proviene de la combustión del butano, C_4H_{10} (g), ¿qué cantidad de butano (en kg) será necesario quemar para la obtención de los 1.000 kg de cal viva, CaO (s).

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Ca) = 40 u; $\Delta H_f^\circ [\text{CaCO}_3$ (s)] = - 1.207 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{CaO}$ (s)] = - 635 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2$ (g)] = - 393,5 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_4\text{H}_{10}$ (g)] = - 125,6 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}$ (l)] = - 285,8 kJ · mol⁻¹.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de descomposición de la piedra caliza es:



La entalpía estándar de combustión se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{CaO}]$$
 (s) + $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2]$ (g) - $\Delta H_f^\circ [\text{CaCO}_3$ (s)] = (- 393,5) kJ · mol⁻¹ + (- 635) kJ · mol⁻¹ - (- 1.207) kJ · mol⁻¹ = 178,5 kJ · mol⁻¹.

Los moles de cal viva que se obtienen son: $1.000 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56 \text{ g}} = 17.857,14$ moles; y como

cada mol de cal viva que se obtiene necesita consumir 178,5 kJ, el calor que se precisa es:

$$Q = 17.857,14 \text{ moles} \cdot \frac{178,5 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 3187499,49 \text{ kJ}.$$

b) La ecuación de la combustión del butano es: C_4H_{10} (g) + $\frac{13}{2} \text{O}_2$ (g) → 4 CO_2 (g) + 5 H_2O (l).

La entalpía de estándar de combustión se obtiene de la ecuación:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 5 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}]$$
 (l) + 4 · $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2]$ (g) - $\Delta H_f^\circ [\text{C}_4\text{H}_{10}$ (g)], puesto que los elementos simples no poseen entalpía estándar de formación. Su valor es: $\Delta H_c^\circ = 5 \cdot (- 285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot (- 393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (- 125,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - 2877,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Luego, para producir el calor que se necesita para obtener los 1.000 kg de cal viva se necesitara

$$\text{la masa de butano: } 3187499,49 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}{2877,4 \text{ kJ}} \cdot \frac{58 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}} = 64,25 \text{ kg}.$$

Resultado: a) Q = 3187499,49 kJ; b) 64,25 kg.

PROBLEMA 2.- A 182 °C el pentacloruro de antimonio, SbCl_5 (g), se disocia parcialmente según el siguiente equilibrio: SbCl_5 (g) ⇌ SbCl_3 (g) + Cl_2 (g). Se introduce cierta cantidad de SbCl_5 (g) en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta a 182 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, la presión total en el interior del recipiente es de 1 atm y el grado de disociación del SbCl_5 (g) es del 29,8 %.

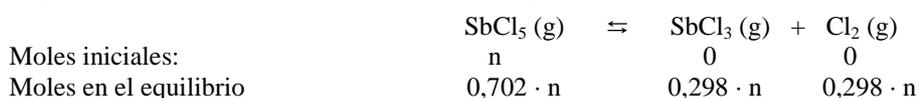
- Calcula el valor de K_p y K_c .
- Si cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, el SbCl_5 (g) se ha disociado al 60 %, ¿cuál será la presión total en el interior del recipiente?

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

Solución:

a) Considerando n moles iniciales de SbCl_5 , al disociarse el 29,8 % quedan sin disociar el 70,2 % y se formarán el 29,8 % de moles de SbCl_3 y de moles de Cl_2 , es decir, quedarán si disociar $0,702 \cdot n$ moles de SbCl_5 y se formarán $0,298 \cdot n$ moles de SbCl_3 y $0,298 \cdot n$ moles de Cl_2 .

Esquemáticamente, los moles iniciales y en el equilibrio son:



Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales $1,298 \cdot n$, son: $\chi(\text{SbCl}_5) = \frac{0,702 \cdot n}{1,298 \cdot n} = 0,54$; $\chi(\text{SbCl}_3) = \chi(\text{Cl}_2) = \frac{0,298 \cdot n}{1,298 \cdot n} = 0,23$, y sus presiones correspondientes parciales son: $P_p(\text{SbCl}_5) = \chi(\text{SbCl}_5) \cdot P_t = 0,54 \cdot 1,0 \text{ atm} = 0,54 \text{ atm}$; $P_p(\text{SbCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = 0,23 \cdot 1,0 \text{ atm} = 0,23 \text{ atm}$.

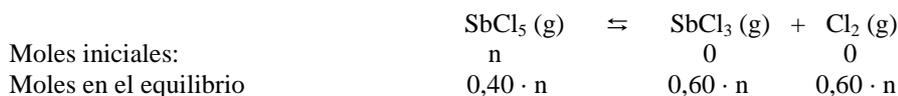
Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio K_p se obtiene el valor:

$$K_p = \frac{P_p(\text{SbCl}_3) \cdot P_p(\text{Cl}_2)}{P_p(\text{SbCl}_5)} = \frac{0,23^2}{0,54} = 0,098.$$

De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}}, \text{ y como } \Delta n = 1, K_c = \frac{0,098 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}} = 2,6 \cdot 10^{-3}.$$

b) Repitiendo el proceso para el nuevo grado de disociación:



Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales $1,6 \cdot n$, son:

$$\chi(\text{SbCl}_5) = \frac{0,4 \cdot n}{1,6 \cdot n} = 0,25; \quad \chi(\text{SbCl}_3) = \chi(\text{Cl}_2) = \frac{0,6 \cdot n}{1,6 \cdot n} = 0,375, \text{ y sus presiones parciales:}$$

$$P_p(\text{SbCl}_5) = \chi(\text{SbCl}_5) \cdot P_t = 0,25 \cdot P_t; \quad P_p(\text{SbCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = \chi(\text{SbCl}_3) \cdot P_t = \chi(\text{Cl}_2) \cdot P_t = 0,375 \cdot P_t.$$

Al mantenerse constante la temperatura el valor de K_p es el mismo, luego:

$$K_p = \frac{P_p(\text{SbCl}_3) \cdot P_p(\text{Cl}_2)}{P_p(\text{SbCl}_5)} \Rightarrow 0,098 = \frac{0,375^2 \cdot P_t^2}{0,25 \cdot P_t} \Rightarrow P_t = \frac{0,098 \cdot 0,25}{0,375^2} = 0,174 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $K_p = 0,098 \text{ atm}$; $K_c = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $P_t = 0,174 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, la ley de velocidad es: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Cuando las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $[\text{O}_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad inicial de reacción es $26,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- a) **Determina las unidades de la constante de velocidad k .**
- b) **Calcula el valor de la constante de velocidad, k , de la reacción.**
- c) **Calcula la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $[\text{O}_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.**

Solución:

$$\text{a) La constante de velocidad es: } k = \frac{v}{(\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{b) } k = \frac{v}{(\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)} = \frac{26,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{c) } v = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El titanio es un metal con numerosas aplicaciones debido a su baja densidad y resistencia a la corrosión. La primera etapa en la obtención del titanio es la conversión de la mena rutilo, $\text{TiO}_2(\text{s})$, en tetracloruro de titanio, $\text{TiCl}_4(\text{g})$, mediante reacción con carbono y cloro, de acuerdo con la siguiente reacción:



- a) **Ajusta la reacción y calcula los gramos de TiCl_4 que se obtendrán al hacer reaccionar 500 g de una mena de TiO_2 del 85,3 % de riqueza, y 426,6 g de cloro y en presencia de un exceso de carbono.**

- b) Si la reacción anterior se lleva a cabo en un horno de 125 L de volumen, cuya temperatura se mantiene a 800 °C, ¿cuál será la presión en su interior cuando finalice la reacción?

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Ti}) = 47,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación ajustada es: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{CO}(\text{g})$.

Los moles de TiO_2 que se utilizan son: $500 \text{ g mena} \cdot \frac{85 \text{ g TiO}_2}{100 \text{ g mena}} \cdot \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79,9 \text{ g TiO}_2} = 5,32 \text{ moles}$, y

los que se emplean de Cl_2 son: $426,6 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ g Cl}_2} = 6 \text{ moles}$.

Al reaccionar, según la estequiometría de la ecuación química, 1 mol de TiO_2 con 2 moles de Cl_2 , y producir 1 mol de TiCl_4 , el Cl_2 , reactivo limitante, por no cumplir la relación estequiométrica con el TiCl_4 , es el que determina la cantidad de TiCl_4 que se obtiene. Su masa es:

$$6 \text{ moles Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol TiCl}_4}{2 \text{ moles Cl}_2} \cdot \frac{189,9 \text{ g TiCl}_4}{1 \text{ mol TiCl}_4} = 569,7 \text{ g TiCl}_4.$$

b) Al finalizar la reacción solo aparecen los moles de CO_2 y de TiCl_4 , que serán en total 9 moles, 6 de CO_2 y 3 de TiCl_4 , según la estequiometría de la ecuación, por lo que la presión en el interior del

horno será: $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{9 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{125 \text{ L}} = 6,33 \text{ atm}$.

Resultado: a) 569,7 g TiCl_4 ; b) 6,33 atm.

PROBLEMA 2.- El yodo, $\text{I}_2(\text{s})$, es poco soluble en agua. Sin embargo, en presencia de ión yoduro, I^- (ac), aumenta su solubilidad debido a la formación del ión triyoduro, I_3^- (ac), de acuerdo con el siguiente equilibrio: $\text{I}_2(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{ac})$; $K_c = 720$.

Si a 50 mL de una disolución 0,025 M de yoduro, I^- (ac), se le añaden 0,1586 g de yodo, $\text{I}_2(\text{s})$, calcula:

- La concentración de cada una de las especies presentes en la disolución una vez se alcance el equilibrio.
- Si una vez alcanzado el equilibrio del apartado a) se añaden 0,0635 g de $\text{I}_2(\text{s})$, a los 50 mL de la mezcla anterior, ¿cuál será la concentración de yodo cuando se alcance el nuevo equilibrio?

DATOS: $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$.

Nota: se supone que la adición de sólido no modifica el volumen de la disolución.

Solución:

a) Los moles de yodo que se adicionan a la disolución de yoduro es:

$$n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,1586 \text{ g}}{253,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles de I}_2, \text{ que al encontrarse disueltos en 50}$$

mL de disolución adquiere la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{6,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,050 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$.

Llamando "x" a la concentración de yoduro y de yodo que reaccionan, se tiene la concentración de cada una de las especies en el equilibrio:

	I^- (ac)	+	I_2 (ac)	\rightleftharpoons	I_3^- (ac)
Concentración al inicio:	0,025		0,0125		0
Concentración en el equilibrio:	$0,025 - x$		$0,0125 - x$		x

Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{(\text{I}_3^-)}{(\text{I}^-) \cdot (\text{I}_2)} \Rightarrow 720 = \frac{x}{(0,025 - x) \cdot (0,0125 - x)} \Rightarrow 720 \cdot x^2 - 28 \cdot x + 0,225 = 0, \text{ que resuelta}$$

da dos soluciones, $x_1 = 0,027 \text{ M}$ que es imposible por ser un valor superior al de la concentración de ión yoduro inicial, y $x_2 = 0,0113 \text{ M}$ que es la correcta.

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

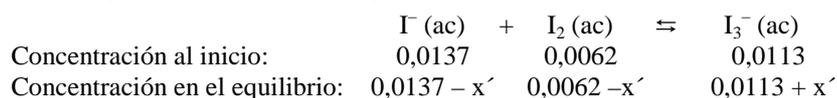
$$[\text{I}^-] = 0,025 - 0,0113 = 0,0137 \text{ M}; \quad [\text{I}_2] = 0,0125 - 0,0113 = 0,0012 \text{ M}; \quad [\text{I}_3^-] = 0,0113 \text{ M}.$$

b) Los moles de yodo que se adicionan son: $n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,0635 \text{ g}}{253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$,

y los que se encuentran disueltos $n = M \cdot V = 0,0012 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,00006 \text{ moles}$, siendo la

nueva concentración de yodo en la disolución: $[\text{I}_2] = \frac{(0,00006 + 0,00025) \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,0062 \text{ M}$.

Llamando "x'" a la concentración de yoduro y de yodo que reaccionan, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{(\text{I}_3^-)}{(\text{I}^-) \cdot (\text{I}_2)} \Rightarrow 720 = \frac{0,0113 + x'}{(0,0137 - x') \cdot (0,0062 - x')} \Rightarrow 720 \cdot x'^2 - 28 \cdot x' + 0,225 = 0, \text{ que resuelta}$$

produce las soluciones $x_1' = 0,0173 \text{ M}$ imposible por ser superior a la inicial de yoduro, y $x_2' = 0,004 \text{ M}$ que es la real. Luego, la concentración de yodo en el nuevo equilibrio es:

$$[\text{I}_2] = 0,0062 - 0,004 = 0,0022 \text{ M}.$$

Resultado: a) $[\text{I}^-] = 0,0137 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = 0,0012 \text{ M}$; $[\text{I}_3^-] = 0,0113 \text{ M}$; b) $[\text{I}_2] = 0,0022 \text{ M}$.