

PROBLEMA 1.

En la fabricación del ácido sulfúrico, una de las etapas consiste en transformar el SO_2 en SO_3 en virtud de la siguiente ecuación química: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

Un reactor de 150 litros contiene aire (20 % vol. O_2 y 80 % vol. N_2) a una presión total de 2 atm y temperatura de 125 °C. En dicho reactor se introducen 2 moles de SO_2 . La reacción, a esta temperatura, tiene un rendimiento del 75 %.

a) Calcula cuántos moles de SO_2 y O_2 han sobrado, así como la masa, en g, de SO_3 obtenido.

b) Calcula la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla final (N_2 , O_2 , SO_2 y SO_3) a la temperatura indicada, así como la presión total en el interior del reactor.

DATOS: $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32,1 \text{ u}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) En la reacción $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, los moles de SO_2 que reaccionan son los 2 moles añadidos al reactor, menos el 25 % que no reaccionan es decir:

$$2 \text{ moles} - 2 \text{ moles añadidos} \cdot \frac{25 \text{ moles sin reaccionar}}{100 \text{ moles añadidos}} = 1,5 \text{ moles que reaccionan, quedando sin}$$

reaccionar $2 \text{ moles} - 1,5 \text{ moles} = 0,5 \text{ moles } \text{SO}_2$.

A partir de los moles de aire en el reactor, se calculan los moles de O_2 que reaccionan.

Despejando los moles de aire en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $n_{\text{aire}} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 150 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}} = 9,2 \text{ moles de}$

aire, de los que el 20 % son de O_2 , luego, $9,2 \text{ moles aire} \cdot \frac{20 \text{ moles}}{100 \text{ aire}} = 1,84 \text{ moles de } \text{O}_2$, de los que

reaccionan el 75 %: $1,84 \text{ moles } \text{O}_2 \cdot \frac{75 \text{ moles reaccionantes}}{100 \text{ moles } \text{O}_2} = 1,38 \text{ moles que reaccionan, quedando sin}$

reaccionar $1,84 \text{ moles} - 1,38 \text{ moles} = 0,46 \text{ moles } \text{O}_2$.

De SO_2 han quedado sin reaccionar 0,5 moles, y de O_2 no han reaccionado 0,46 moles.

Como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de SO_2 producen 2 moles de SO_3 , de esta sustancia se han obtenido 1,5 moles, a los que corresponden la masa:

$$1,5 \text{ moles } \text{SO}_3 \cdot 80,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 120,15 \text{ g.}$$

b) Los moles finales de cada especie presentes en el reactor son:

$$\text{O}_2 = 0,46 \text{ moles}; \quad \text{SO}_2 = 0,5 \text{ moles}; \quad \text{SO}_3 = 1,5 \text{ moles};$$

$\text{N}_2 = 9,2 \text{ moles aire} - 1,84 \text{ moles de } \text{O}_2 = 7,36 \text{ moles}$, siendo la presión que ejerce cada uno de ellos:

$$P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{9,82 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{150 \text{ L}} = 2,13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,46 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{150 \text{ L}} = 0,1 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{150 \text{ L}} = 0,11 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{150 \text{ L}} = 0,33 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{7,36 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{150 \text{ L}} = 1,6 \text{ atm.}$$

Resultado: a) SO_2 0,5 moles; O_2 0,46 moles; masa $\text{SO}_3 = 120,15 \text{ g}$; b) $P_t = 2,13 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ atm}$; $P_{\text{SO}_2} = 0,11 \text{ atm}$; $P_{\text{SO}_3} = 0,33 \text{ atm}$; $P_{\text{N}_2} = 1,6 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.

Un reactor de 10 litros a 1000 °C contiene una mezcla en equilibrio formada por 6,3 moles de CO_2 , 2,1 moles de H_2 , 8,4 moles de CO y un número indeterminado de moles de H_2O . La presión total del reactor es 209 atm.

a) Calcula K_c y K_p para el equilibrio $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ a 1000 °C.

b) Si se extraen del reactor los gases CO y H₂O en su totalidad, calcula la cantidad (en moles) de las cuatro sustancias una vez se haya alcanzado el nuevo equilibrio.
 DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Los moles totales de las sustancias en el equilibrio son:

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{209 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.273 \text{ K}} = 20,02 \text{ moles, y al ser los moles conocidos:}$$

6,3 moles + 2,1 moles + 8,4 moles = 16,8 moles, restándolos a los moles totales proporcionan los moles desconocidos de H₂O: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 20,02 \text{ moles} - 16,8 \text{ moles} = 3,22 \text{ moles}$.

La concentración de las especies en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{6,3 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,63 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{2,1 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,21 \text{ M};$$

$$[\text{CO}] = \frac{8,4 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,84 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{3,22 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,322 \text{ M}$$

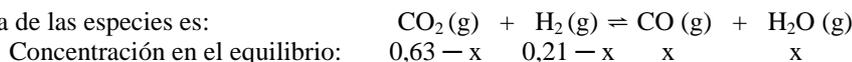
Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio, K_c , y operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,84 \text{ M} \cdot 0,322 \text{ M}}{0,63 \text{ M} \cdot 0,21 \text{ M}} = 2,044$.

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p se determina el valor de K_p .

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo Δn la diferencia entre la suma de moles de productos y la suma de moles de reactivos: $K_p = 2,044 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.273 \text{ K})^0 = 2,044 \cdot 1 = 2,044$.

b) La extracción de todas las sustancias del producto de reacción, hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha para recuperar los productos eliminados:

Siendo x la concentración de cada reactivo que reacciona, la concentración en el equilibrio de cada una de las especies es:



Concentración en el equilibrio: $0,63 - x \quad 0,21 - x \quad x \quad x$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x :

$$2,044 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x^2}{(0,63 - x) \cdot (0,21 - x)}, \text{ y preparando la expresión se obtiene la ecuación de segundo}$$

grado, $1,04x^2 - 1,714x + 0,269 = 0$, que resuelta proporciona para x el valor $x_1 = 0,176 \text{ M}$.

La concentración de las sustancias en el nuevo equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = 0,63 - 0,176 = 0,454 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = 0,21 - 0,176 = 0,034 \text{ M}; \quad [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,176 \text{ M}.$$

Los moles de cada sustancia en el equilibrio son:

$$n(\text{CO}_2) = M \cdot V = 0,454 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \text{ L} = 4,54 \text{ moles};$$

$$n(\text{H}_2) = M \cdot V = 0,034 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \text{ L} = 0,34 \text{ moles};$$

$$n(\text{CO}) = M \cdot V = 0,176 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \text{ L} = 1,76 \text{ moles};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = M \cdot V = 0,176 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \text{ L} = 1,64 \text{ moles};$$

Resultado: a) $K_c = K_p = 2,044$; b) $\text{CO}_2 = 4,54 \text{ moles}$; $\text{H}_2 = 0,34 \text{ moles}$; $\text{CO} = 1,76 \text{ moles}$; $\text{H}_2\text{O} = 1,64 \text{ moles}$.

PROBLEMA 3.

Se dispone de una disolución A de ácido clorhídrico comercial de densidad $1,19 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ y riqueza 38 % en masa. Para preparar una segunda disolución B, se toman 10,0 mL de la disolución A, diluyendo con agua destilada hasta un volumen final de 15,0 litros.

a) Calcula la concentración molar del ácido clorhídrico comercial (disolución A).

b) Calcula la concentración (en moles $\cdot \text{L}^{-1}$) de la disolución B y su pH.

c) A 50,0 mL de la disolución B, se añaden 25,0 mL de una disolución $0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Calcula el pH de la disolución final. Considera que los volúmenes son aditivos.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$. $K_w = 10^{-14}$.

Solución:

a) Suponiendo 1 L de disolución, su concentración molar es:

$$1,19 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \cdot \frac{38}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g}} = 12,4 \text{ M.}$$

b) Los moles de HCl contenidos en los 10 mL de disolución son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 12,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,124 \text{ moles}$, que al disolverse hasta un volumen de 15,0 L proporciona a la disolución formada la concentración:

$$[\text{HCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,124 \text{ moles}}{15 \text{ L}} = 0,0083 \text{ M, y el ácido HCl, muy fuerte, se encuentra ionizado}$$

en su totalidad, siendo la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , la misma que la de la disolución, y su pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0083 = 2,1$.

c) La reacción de neutralización que se produce es:



La estequiometría de la reacción es 2 a 1, es decir, 2 moles de HCl reaccionan con 1 mol de Ca(OH)_2 , por lo que, determinando los moles de base utilizados, se obtienen los moles de ácido consumidos y, conociendo los moles de reactivo en exceso, se calcula la concentración de la disolución formada y de ella el pH.

Moles de base: $n[\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$

Moles de ácido: $n(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,0083 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$

De los resultados obtenidos se conoce que la base es el reactivo limitante, el que se encuentra en exceso.

Los moles de base que reaccionan con los moles de ácido presentes en la nueva disolución son:

$$4,15 \cdot 10^{-4} \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ moles HCl}} = 2,075 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Ca(OH)}_2, \text{ siendo los moles de base en}$$

exceso: $2,5 \cdot 10^{-4} - 2,075 \cdot 10^{-4} = 4,25 \cdot 10^{-5} \text{ moles Ca(OH)}_2$, que al estar disueltos en un volumen de 0,075 L, proporciona la concentración:

$$[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{4,25 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,075 \text{ L}} = 5,67 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Al ser la base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada, produciendo por cada mol 2 moles de iones hidróxidos, siendo por ello, su concentración:

$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 5,67 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 1,134 \cdot 10^{-3}$, y el pH de la disolución formada en la mezcla de neutralización es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log 0,001134 = 14 - 2,94 = 11,06$.

Resultado: a) [HCl]= 12,4 M; b) [HCl] = 0,0083 M; pH = 2,1; c) pH = 11,06.

PROBLEMA 4.

A escala laboratorio, se pueden obtener pequeñas cantidades de cloro gaseoso mediante la reacción (no ajustada): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{ac}) + \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{CrCl}_3(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{KCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la ecuación química global ajustada.

b) Si se hace reaccionar 125 mL de HCl 1 M con un exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ¿cuántos litros de Cl_2 se obtendrán, medidos a 1 atm de presión y 20 °C?

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

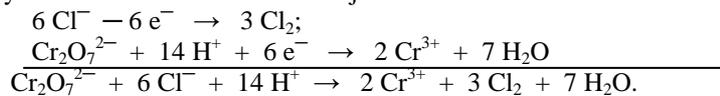
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $2 \text{ Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$;

Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 se igualan los electrones, y al sumar las dos se eliminan y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Llevando los coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada.



b) La estequiometría de la reacción indica que 14 moles de HCl producen 3 moles de Cl₂, por lo que los moles de HCl utilizados producirán los moles correspondientes de cloro, de los que se obtiene el volumen buscado.

Moles de HCl empleados: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,125 \text{ L} = 0,125 \text{ moles}$.

Los moles de cloro que se obtiene según indica la estequiometría son:

$$0,125 \text{ moles HCl} \cdot \frac{3 \text{ moles Cl}_2}{14 \text{ moles HCl}} = 0,0268 \text{ moles de Cl}_2, \text{ que llevados a la ecuación de estado de}$$

los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar para obtener el valor del volumen ocupado por el Cl₂:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0268 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,64 \text{ L} = 640 \text{ mL}.$$

Resultado: b) V = 0,64 L = 640 mL.

CUESTIÓN 3.

Para el siguiente sistema en equilibrio en fase gaseosa: $2 \text{ NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$, responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Si se extrae del reactor parte del Cl₂ (g), ¿la relación [NOCl]/[NO] aumenta, disminuye o permanece constante?

b) Se observa que al aumentar la temperatura se forma más NOCl. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

c) Si se desea aumentar la cantidad de NOCl, manteniendo constante la temperatura, ¿se ha de aumentar o disminuir el volumen del reactor?

d) En un reactor a volumen y temperatura constantes se introducen inicialmente NOCl y Cl₂. Razona si la presión total en el equilibrio será mayor, menor o igual que la inicial.

Solución:

a) Si se extrae Cl₂ del reactor, el equilibrio se modifica, desplazándose hacia la derecha, formación de productos, por descomponerse el NOCl para recuperar el Cl₂ extraído. Luego, la relación NOCl/NO disminuye al bajar la concentración de NOCl y aumentar la de NO en el proceso de recuperación del equilibrio químico.

b) Al aumentar la temperatura se suministra calor a la reacción, y si ésta es endotérmica el equilibrio se desplazaría hacia la derecha, hacia la formación de productos, pero al desplazarse el equilibrio hacia la izquierda, la formación de reactivo, ello significa que la reacción es exotérmica.

c) Hay que aumentar el volumen del reactor, pues al disminuir la concentración de las sustancias, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la izquierda para formar más NOCl.

d) Al añadir el reactivo y uno solo de los productos, la reacción transcurre hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio, por lo que al ir aumentando el número de moles en el reactor, la presión será mayor en el equilibrio que la presión inicial.

CUESTIÓN 5.

a) Nombra los siguientes compuestos y razone cuál de ellos puede dar lugar a una cetona por oxidación.

a1) CH₃-CH₂-CHO a2) CH₃-CH₂-O-CH₃ a3) CH₃-CH(OH)-CH₂-CH₃.

b) Completa las siguientes reacciones químicas y nombra todos los compuestos orgánicos que se obtienen como productos en las mismas:

b1) CH₃-CH₂Cl + NH₃ →

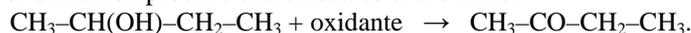
b2) HCOOH + CH₃-CH₂-CH₂OH →

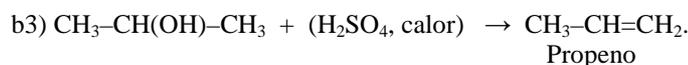
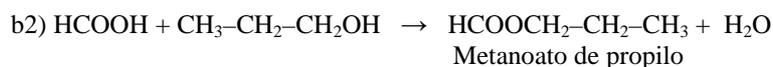
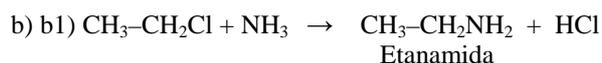
b3) CH₃-CH(OH)-CH₃ (H₂SO₄, calor) →

Solución:

a1) Propanal; a2) Etil-metil éter; a3) 2-butanol.

El que por oxidación produce una cetona es el 2-butanol:





CUESTIÓN 6.

Considera la reacción: $3 \text{A}(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g})$. Se ha observado que, al duplicar la concentración de A, la velocidad de la reacción aumenta cuatro veces mientras que, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad disminuye en esa misma proporción.

a) Obtén razonadamente la ley de velocidad de la reacción.

b) Cuando las concentraciones iniciales de A y B fueron 0,1 M y 0,05 M, respectivamente, la velocidad inicial de la reacción resultó ser $2,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula el valor de la constante de velocidad.

c) En las condiciones del apartado b), calcula la velocidad de desaparición de A y la velocidad de aparición de C.

d) Justifica por qué la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura.

Solución:

a) De los resultados obtenidos en la variación de las concentraciones de los reactivos A y B, se deduce que el orden respecto a cada uno de ellos es 2 para el reactivo A y 1 para el B. En efecto:

$$4 \cdot v = k \cdot [2 \cdot \text{A}]^x, \text{ de donde, } 4 = 2^2 = 2^x \text{ siendo } x = 2;$$

$$\frac{1}{2} \cdot v = k \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \text{B}\right]^y, \text{ de donde, } \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^y, \text{ resultando } y = 1.$$

Luego, la expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$.

b) Despejando la constante de velocidad, sustituyendo las variables por sus unidades y operando

$$\text{se tiene: } k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{2,82 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}) \cdot (0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1})} = 0,564 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$