

CUESTIÓN A

PROBLEMA 1.- El ácido sulfúrico concentrado caliente disuelve el metal cinc formándose sulfato de cinc, dióxido de azufre y agua, de acuerdo con la siguiente reacción (no ajustada):



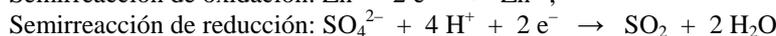
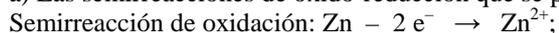
a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la reacción global ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

b) Calcula el volumen, en mL, de ácido sulfúrico concentrado de densidad $1,98 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y 95% de riqueza (en peso) necesario para oxidar 20 gramos de cinc de pureza 98%.

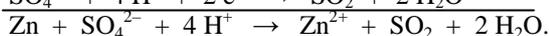
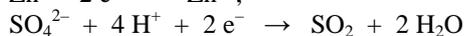
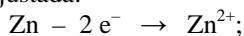
DATOS.- Masas atómicas relativas. H (1); O (16); S (32); Zn (65,4).

Solución:

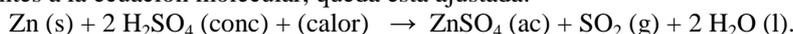
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en el proceso son:



Sumando ambas semirreacciones, se eliminan los electrones que intervienen y queda la ecuación iónica ajustada:



Teniendo presente que los 4 H^+ corresponden a 2 moles de ácido sulfúrico, llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



b) Los gramos de cinc puro son $20 \cdot 0,98 = 19,6 \text{ g}$.

Un litro de disolución del ácido sulfúrico propuesto presenta la siguiente concentración molar:

$$1,98 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 19,19 \text{ M}.$$

$$\text{Los moles que corresponden a los gramos de Zn puro son: } n(\text{Zn}) = \frac{19,6 \text{ g}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,29 \text{ moles}.$$

La estequiometría de la reacción indica que un mol de Zn reacciona con 2 moles de H_2SO_4 , lo que pone de manifiesto que los 0,29 moles de Zn han de ser oxidados por el doble de moles de ácido, es decir, por $0,29 \cdot 2 = 0,58$ moles, los cuáles han de encontrarse disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,58 \text{ moles}}{19,19 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,030 \text{ L} = 30 \text{ mL}.$$

Resultado: b) V = 30 mL.

CUESTIÓN 2.- El trióxido de azufre, SO_3 , se obtiene al reaccionar el dióxido de azufre, SO_2 , con oxígeno, O_2 , de acuerdo al equilibrio: $\text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g}); \Delta H = -98,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Una vez la mezcla gaseosa alcance el equilibrio, justifica el efecto que tendrá:

a) El aumento de la temperatura a presión constante sobre la cantidad de $\text{SO}_3 (\text{g})$ presente tras restablecerse el equilibrio.

b) La adición de $\text{SO}_2 (\text{g})$ sobre la cantidad de $\text{O}_2 (\text{g})$ presente tras alcanzarse nuevamente el equilibrio.

c) La disminución del volumen del reactor (manteniendo constante su temperatura) sobre la cantidad de $\text{SO}_2 (\text{g})$ presente tras alcanzarse nuevamente el equilibrio.

d) La adición de pentóxido de vanadio (V_2O_5) como catalizador de la reacción sobre la concentración de reactivos.

Solución:

a) Al elevar la temperatura, suministrar calor, el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido endotérmico, hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de SO_3 .

b) La introducción de SO_2 aumenta su concentración, y la reacción recupera el equilibrio haciendo reaccionar SO_2 y O_2 para formar SO_3 , es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, provocando un incremento la concentración de SO_3 .

c) Una disminución del volumen de reactor provoca un aumento de la presión (ley de Boyle-Mariotte, $P \cdot V = P' \cdot V'$), y ante esta alteración, el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menos cantidad de materia, hacia la derecha, aumentando la producción de SO_3 .

c) La adición de un catalizador a la reacción sólo afecta a su cinética, permaneciendo el equilibrio y, por tanto, el valor de K_c inalterado.

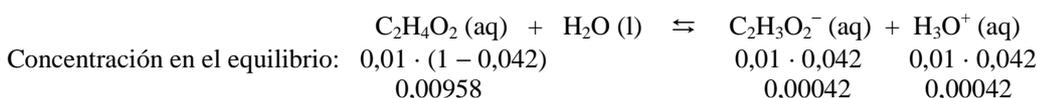
PROBLEMA 2.- En una disolución acuosa de ácido acético 0,01 M, el ácido está disociado en un 4,2 %. Calcula:

a) La constante de acidez, K_a , del ácido acético.

b) ¿Qué volumen de agua destilada es necesario añadir a 10 mL de una disolución 0,01 M de ácido clorhídrico para que la disolución resultante tenga el mismo pH que la disolución de ácido acético del enunciado?

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

el valor:
$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]} = \frac{0,00042 \cdot 0,00042}{0,00958} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

b) El pH de la disolución de ácido acético anterior tiene de pH el valor:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (4,2 \cdot 10^{-4}) = 4 - \log 4,2 = 4 - 0,62 = 3,38.$$

El ácido clorhídrico, muy fuerte y completamente ionizado, ha de contener en disolución la misma concentración de iones H_3O^+ que el ácido acético, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Los moles contenidos en los 10 mL son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-4}$.

Para que la concentración de HCl, totalmente ionizado, tenga la concentración de H_3O^+ igual a la

del ácido acético, ha de alcanzar el volumen:
$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{10^{-4} \text{ moles}}{4,2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,238 \text{ L} = 238 \text{ mL}.$$

Luego, el agua destilada a añadir es $238 \text{ mL} - 10 \text{ mL} = 228 \text{ mL}$.

Resultado: a) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; b) $V = 228 \text{ mL}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El mercurio se puede obtener calentando a unos 600°C , en presencia de aire, el cinabrio (mineral de sulfuro de mercurio (II), HgS , impuro). La reacción que tiene lugar es la siguiente: $\text{HgS} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Hg} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g})$. Teniendo en cuenta que el cinabrio utilizado contiene un 85 % en peso de HgS y que el rendimiento del proceso es del 80%, calcula:

a) Los kilogramos de mercurio que se obtendrán a partir del tratamiento de 100 kg de cinabrio.

b) El volumen (en litros) de SO_2 obtenido en la reacción anterior, medido a 600°C y 1 atmósfera.

DATOS: Masas atómicas relativas. O (16); S (32); Hg (200,6); R = $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que un mole de HgS (puro), proporciona un mol de Hg siendo la reacción del 100 %.

El HgS puro que aparece en los 100 kg de muestra son: $100 \text{ kg} \cdot 0,85 = 85 \text{ kg}$, que contienen los moles, $85.000 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{232,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 365,4 \text{ moles}$, que serían los moles de mercurio que se obtendrían si la reacción fuese del 100 %, pero como el rendimiento del proceso es del 80 %, se obtendrán: $365,4 \text{ moles} \cdot 0,80 = 292,35 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$$292,35 \text{ moles} \cdot \frac{200,6 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 58644,88 \text{ g} = 58,65 \text{ kg de Hg.}$$

b) Al seguir siendo la estequiometría de la reacción 1 a 1, de SO_2 se obtendrían, si la reacción fuese del 100 %, 365,4 moles, pero al ser el proceso de un rendimiento del 80 %, los moles de SO_2 que se obtienen son: $365,4 \text{ moles} \cdot 0,80 = 292,35 \text{ moles}$, que llevados junto a las demás variables a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen y operando se tiene el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{292,35 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 20.928,17 \text{ L.}$$

Resultado: a) 58,65 kg de Hg; b) V = 20.928,17 L.

PROBLEMA 2.- El metanol, CH_3OH , se obtiene por reacción del CO (g) con H_2 (g) según el siguiente equilibrio: $\text{CO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$. En un recipiente cerrado de 2 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 1 mol de CO (g) y 2 moles de H_2 (g). Cuando se alcanza el equilibrio a 210°C la presión en el interior del recipiente resulta ser de 33,82 atmósferas. Calcula:

a) La presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a 210°C .

b) El valor de cada una de las constantes de equilibrio K_p y K_c .

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

Solución:

a) Llamando x a los moles de CO que reaccionan, de H_2 reaccionaran $2 \cdot x$ y se producirán x moles de metanol.

Los moles de cada especie en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 1 - x + 2 - 2 \cdot x + x = 3 - 2 \cdot x$.

Llevando estos moles a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando los moles y operando se determina el valor de x:

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 3 - 2 \cdot x = \frac{33,82 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 483 \text{ K}} \Rightarrow 3 - 2 \cdot x = 1,71 \Rightarrow 3 - 1,71 = 2x$$

$$1,29 = 2x \quad x = \frac{1,29}{2} = 0,646 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $n(\text{CO}) = 0,354 \text{ moles}$; $n(\text{H}_2) = 0,708 \text{ moles}$; $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,646 \text{ moles}$.

Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{CO}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,354 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 483 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 7,01 \text{ atm;}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{H}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,708 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 483 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 14,02 \text{ atm}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,646 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 483 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 12,79 \text{ atm}$$

b) Llevando las presiones parciales de los gases en el equilibrio a la expresión de K_p y operando se obtiene su valor:

$$K_p = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2} = \frac{12,79}{7,01 \cdot 14,02^2} = 9,28 \cdot 10^{-3}.$$

La concentración de los gases en el equilibrio son: $[CO] = \frac{0,354 \text{ moles}}{2 L} = 0,177 \text{ M};$

$$[H_2] = \frac{0,708 \text{ moles}}{2 L} = 0,354 \text{ M}; \quad [CH_3OH] = \frac{0,646 \text{ moles}}{2 L} = 0,323 \text{ M.}$$

Llevando las concentraciones a la expresión de la constante K_c y operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO] \cdot [H_2]^2} = \frac{0,323}{0,177 \cdot 0,354^2} = 14,56.$

También puede determinarse el valor de las constantes a partir de la relación entre ellas:
 $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}.$

Resultado: a) $P_p (CO) = 7,01 \text{ atm}; P_p (H_2) = 14,02 \text{ atm}; P_p (CH_3OH) = 12,79 \text{ atm};$ b) $K_c = 14,56;$
 $K_p = 9,28 \cdot 10^{-3}.$

CUESTIÓN 3.- Considera la reacción: $2 A + 3 B \rightarrow 2 C.$ Se ha observado que al aumentar al doble la concentración de A, la velocidad de la reacción se duplica mientras que al triplicar la concentración de B la velocidad de la reacción aumenta en un factor de 9. Responde razonadamente las siguientes cuestiones:

- Determina los órdenes de reacción respecto de A y B y escribe la ley de velocidad de la reacción.**
- Si en un determinado momento la velocidad de formación de C es $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1},$ calcula la velocidad de la reacción.**
- En las mismas condiciones del apartado b), calcula la velocidad de desaparición de B.**
- Se ha determinado que cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,1 y 0,2 M respectivamente, la velocidad de la reacción es $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$ Calcula la constante de velocidad de la reacción.**

Solución:

a) Si al aumentar la concentración de A al doble la velocidad se incrementa en una potencia de 2: $2^1, 2^2,$ etc, en el caso propuesto al doble, es decir, $2^1,$ el exponente de la potencia es el orden de reacción respecto al reactivo A, en este supuesto es 1; del mismo modo, si se incrementa la concentración de B al triple, y la velocidad crece en una potencia de 3: $3^1, 3^2, 3^3,$ etc, el orden de reacción respecto al reactivo B es el exponente de la potencia, y como en este supuesto la velocidad se hace nueve veces mayor, el orden de reacción de B es 2, es decir, $3^2.$

b) La velocidad de reacción es negativa para los reactivos y positiva para los productos. Si en un momento dado la velocidad de formación de C es $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1},$ la velocidad de reacción es:

$$v_{\text{reacción}} = \frac{d[C]}{2 \cdot dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} v_c = \frac{6,12 \cdot 10^{-4}}{2} = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) Por cada 3 moles de B que se consumen aparecen 2 moles de C, siendo la relación entre sus velocidades: $-\frac{d[B]}{3 \cdot dt} = \frac{d[C]}{2 \cdot dt} \Rightarrow -\frac{d[B]}{dt} = 3 \cdot \frac{d[C]}{2 \cdot dt} = 3 \cdot 3,06 \cdot 10^{-4} = 9,18 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$

d) La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ por ser de orden 1 respecto del reactivo A y de orden 2 respecto al de B. Despejando k, sustituyendo valores y operando se tiene para la constante de

$$\text{velocidad: } k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{2,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,58 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$