

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Sabiendo que la ecuación de velocidad $v = k \cdot [A]^2$ corresponde a la reacción ajustada:

A + 2 B → C, contesta razonadamente:

a) ¿Cuáles son los órdenes parciales de reacción respecto de cada reactivo? ¿Y el orden total de la reacción?

b) Deduce las unidades de la constante de velocidad.

c) Indica cómo se modifica la velocidad de la reacción al duplicar la concentración inicial de B.

d) Explica cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de la temperatura.

Solución:

a) El orden de una reacción respecto de uno de los reactivos es el exponente al que se encuentra elevada la concentración de éste en su ecuación de velocidad.

El orden global de una reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones de cada uno de los reactivos en la ecuación de velocidad.

De estas definiciones se deduce que los órdenes parciales y el global propuestos son: 2 para el reactivo A, 0 para el B y 2 para el orden total de la reacción.

b) Despejando k de la ecuación de velocidad, sustituyendo las unidades de las variables conocidas y operando, se tiene para las unidades de k:

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Para una reacción cuya expresión de velocidad responde a la ecuación general $v = k \cdot [A]^2$, se comprueba que un aumento de la concentración del reactivo B, provoca un aumento de la velocidad de reacción, ya que al aumentar el número de partículas se producen más choques eficaces entre ellas y, por ello, se incrementa la velocidad de reacción.

d) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si disminuye la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ disminuye su valor y, en consecuencia, baja el valor de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 1.- El HNO_3 reacciona con Cl_2 para dar HClO_3 , NO_2 y H_2O .

a) Nombra todos los compuestos implicados en la reacción.

b) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, por el método del ion-electrón, indicando la especie que actúa como oxidante y la que actúa como reductora.

c) Escribe las reacciones iónica y molecular globales ajustadas.

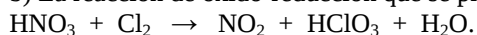
d) Calcula cuántos gramos de HClO_3 se obtienen cuando se hacen reaccionar 15 g de Cl_2 del 80 % de riqueza en masa, con un exceso de HNO_3 .

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

Solución:

a) Los compuestos que intervienen en la reacción son: ácido nítrico, dióxido de nitrógeno, ácido clórico y agua.

b) La reacción de oxido-reducción que se produce es:



De la reacción se desprende que el ácido nítrico, HNO_3 , se reduce a NO_2 , mientras que el cloro se oxida a HClO_3 . Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+$;

Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Para ajustar los electrones que se intercambian, se multiplica la semirreacción de reducción por 10 y se suman para eliminarlos, resultando la ecuación iónica ajustada:

$\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+$;

$10 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$.

El ácido nítrico se reduce a NO_2 y provoca la oxidación del cloro, que se oxida a ácido clórico y reduce al ácido nítrico. Es decir, el ácido nítrico, HNO_3 , es el agente oxidante y el cloro, Cl_2 , es el agente reductor.

c) Sumando las semirreacciones ajustadas se obtiene la ecuación iónica ajustada, y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, esta también queda ajustada:

$\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+$

$10 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$

$10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Sustituyendo los coeficientes obtenidos en la ecuación molecular, se tiene la ecuación molecular ajustada:

$10 \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{HClO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

d) La estequiometría de la reacción indica que un mol de Cl_2 produce 2 moles de HClO_3 , luego, determinando los moles de cloro en la muestra tomada se conocen los de ácido clórico que obtienen, y de ellos su masa.

Los gramos de cloro puro de los que se parten son: $15 \cdot 0,80 = 12 \text{ g}$, a los que corresponden los moles: $n(\text{Cl}_2) = 12 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{71 \text{ g}} = 0,169 \text{ moles}$, obteniéndose de HClO_3 los moles $2 \cdot 0,169 = 0,338 \text{ moles}$, a

los que corresponden la masa: $0,338 \text{ moles} \cdot \frac{84,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 28,57 \text{ g de HClO}_3$.

Resultado: d) 32,78 g HCl.

PROBLEMA 2.- Cuando se calienta SOCl_2 en un recipiente de 1 L a 375 K, se establece el equilibrio: $\text{SOCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, encontrándose 0,037 moles de SO y una presión total de 3 atm.

a) Calcula la concentración inicial de SOCl_2 expresada en molaridad.

b) Determina el valor de K_c y K_p .

c) Explica si se modifica el equilibrio por un aumento de la presión total, debido a una disminución del volumen y manteniendo la temperatura constante.

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

Solución:

a) Llamando “n” al número inicial de moles de SOCl_2 que se introducen en el reactor, su concentración, por ser el volumen del reactor 1 L, es n M, y las concentraciones o moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{SOCl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	n		0		0

Moles en el equilibrio:	$n - 0,037$		0,037		0,037
-------------------------	-------------	--	-------	--	-------

El número de moles totales en el equilibrio es: $n - 0,037 + 0,037 + 0,037 = n + 0,037$.

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales a estos moles:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow n = \frac{3 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 375 \text{ K}} - 0,037 = 0,06 \text{ moles, que es}$$

la concentración molar del SOCl_2 por ser el volumen del recipiente 1 L, es decir:

$$[\text{SOCl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,06 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,06 \text{ M.}$$

b) La concentración de de las especies en el equilibrio es:

$$[\text{SO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,037 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,037 \text{ M}; \quad [\text{SOCl}_2] = \frac{0,023 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,023 \text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se tiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{SO}][\text{Cl}_2]}{[\text{SOCl}_2]} = \frac{0,037^2}{0,023} = 0,06; \text{ y de la relación existente entre las constantes de equilibrio } K_c$$

y K_p , se determina el valor de ésta. Para ello, se determina el valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,06 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 375) = 1,845.$$

c) El principio de Le Chatelier dice: si en un sistema en equilibrio una alteración exterior lo perturba, el sistema responde tratando de contrarrestar la alteración producida y establecer un nuevo estado de equilibrio.

Al aumentar la presión disminuye el volumen para que siga cumpliéndose la ley de Boyle-Mariotte ($P \cdot V = P' \cdot V'$). La disminución de capacidad del reactor exige que el sistema, para alcanzar un nuevo equilibrio, se desplace en el sentido en el que aparece un menor número de moles (menos cantidad de materia), hacia la izquierda.

Resultado: a) $[\text{SOCl}_2] = 0,06 \text{ M}$; b) $K_c = 0,06$; $K_p = 1,85$; c) izquierda.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- El dióxido de nitrógeno se obtiene mediante la reacción exotérmica:

$2 \text{ NO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$. En un reactor se introducen los reactivos a una determinada presión y temperatura. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) La cantidad de NO_2 formado es menor al disminuir la temperatura.
- b) La oxidación está favorecida a presiones altas.
- c) Debido a la estequiometría de la reacción, la presión en el reactor aumenta a medida que se produce NO_2 .
- d) Un método para obtener mayor cantidad de dióxido de nitrógeno es aumentar la presión parcial de oxígeno.

Solución:

a) Verdadera. Al disminuir la temperatura, retirar calor del sistema, éste responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que se produce desprendimiento de calor, hacia el sentido exotérmico de la reacción, hacia la derecha.

b) Verdadera. Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, ley de Boyle-Mariotte, ($P \cdot V = P' \cdot V'$), y debido a ello, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, hacia la derecha, aumentando por ello la cantidad de NO_2 .

c) Falsa. Una vez alcanzado el equilibrio, la reacción directa e inversa se produce manteniendo sus respectivas velocidades constantes, lo que significa que la producción de NO_2 permanece constante y ello pone de manifiesto que la estequiometría, una vez alcanzado el equilibrio no afecta a la variación de la presión en el interior del reactor.

d) Verdadera. Al incrementar la presión parcial de O_2 se incrementa su cantidad de masa en la reacción, y el sistema, para mantener el equilibrio hace reaccionar más O_2 y NO para producir NO_2 , es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

PROBLEMA 1.- Se dispone de 100 mL de una disolución que contiene 0,194 g de K_2CrO_4 a la que se añade 100 mL de otra disolución que contiene iones Ag^+ . Considera que los volúmenes son aditivos.

a) Calcula la concentración inicial, expresada en molaridad, de iones cromato, presentes en la disolución antes de que se alcance el equilibrio de precipitación. Escribe el equilibrio de precipitación.

b) Determina la solubilidad de la sal formada en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Calcula la concentración mínima de iones Ag^+ necesaria para que precipite la sal.
d) Si a una disolución que contiene la misma concentración de iones SO_4^{2-} y CrO_4^{2-} se le añaden iones Ag^+ , justifica, sin hacer cálculos, que sal precipitará primero.
DATOS: $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,9 \cdot 10^{-12}$; $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{Ag}) = 108 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación de ionización del cromato de potasio es: $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{K}^+$.
La concentración molar de la disolución del cromato de potasio es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{\frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}}}{\text{volumen}} = \frac{\frac{0,194 \text{ g}}{194 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}, \text{ y por tratarse de una sal soluble en agua,}$$

totalmente ionizada, esa es también la concentración de los iones cromato en su disolución inicial.

b) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones CrO_4^{2-} es S , y la de los iones Ag^+ es $2 \cdot S$.

De la expresión del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$1,9 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{162,5 \cdot 10^{-12}} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en}$$

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es: } 7,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{332 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Como en el equilibrio de ionización de la sal la solubilidad de los iones plata es $2 \cdot S$, que es la concentración molar de dicho ion, sustituyendo valores se obtiene dicha concentración:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 7,8 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

d) Precipitará primero la sal cuyo producto de solubilidad sea menor, pues ésta es la que necesita menor concentración de iones plata para precipitar. La sal Ag_2CrO_4 es la primera en precipitar, pues su producto de solubilidad es menor que el de la sal Ag_2SO_4 .

Resultado: a) $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$; b) $S = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; c) $[\text{Ag}^+] = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; d) Ag_2CrO_4 .

PROBLEMA 2.- Se preparan 250 mL de una disolución acuosa de ácido acético cuyo pH es 2,9.

a) Calcula la concentración inicial del ácido acético.

b) Obtén el grado de disociación del ácido acético.

c) Determina el volumen de ácido acético de densidad $1,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ que se han necesitado para preparar 250 mL de la disolución inicial.

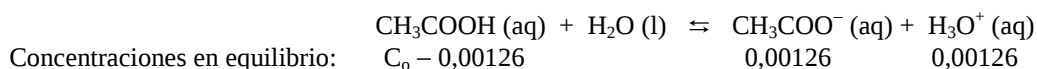
d) Si a la disolución inicialmente preparada se adicionan otros 250 mL de agua, calcula el nuevo valor de pH. Supón volúmenes aditivos.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$;

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 2,9, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es:
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 10^{0,1} \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Llamando C_0 a la concentración inicial del ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Llevando estos valores de concentración a la constante ácida del acético y operando sale:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,00126^2}{C_0 - 0,00126} \Rightarrow C_0 = \frac{0,00126^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00126}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,09 \text{ M}.$$

b) La concentración de los iones oxonios y acetato en el equilibrio, son el producto de la concentración inicial del ácido por el grado de ionización, es decir, $[H_3O^+] = C_o \cdot \alpha$, de donde despejando α , sustituyendo valores y operando se tiene su valor: $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_o} = \frac{0,00126}{0,09} = 0,014 = 1,4 \%$.

c) La concentración molar de 1 L de la disolución de partida para preparar los 250 mL de la disolución inicial es: $1,15 \frac{g \text{ disolución}}{L \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4O_2}{60 \text{ g } C_2H_4O_2} = 0,019 \text{ M}$.

Los moles de ácido acético contenidos en la disolución preparada son:

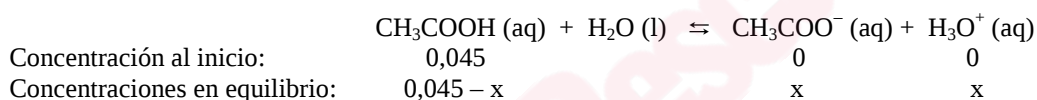
$n(C_2H_4O_2) = M \cdot V = 0,09 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,0225 \text{ moles}$, que son los que han de tomarse de la disolución de partida. El volumen de ésta disolución que contiene estos moles es:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,0225 \text{ moles}}{0,019 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 1,184 \text{ L}.$$

d) Si la disolución preparada se diluye con 250 mL de agua, su nueva concentración molar es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0225 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,045 \text{ M}, \text{ exactamente la mitad de la que tenía al inicio.}$$

Llamando x a la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



y llevando estos valores de concentración a la constante ácida del acético y operando, se tiene para x el

valor: $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,045 - x}$, despreciando x en el denominador queda:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,045} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,045}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{ que es la concentración de iones oxonios en}$$

el equilibrio, por lo que el pH de la nueva disolución es:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 9 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 9 = 4 - 0,95 = 3,05.$$

Resultado: a) $[CH_3COOH] = 0,09 \text{ M}$; b) $\alpha = 1,4 \%$; c) $V = 1,184 \text{ L}$; d) $pH = 3,05$.