

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Se ha demostrado experimentalmente que la reacción $2 A + B \rightarrow C$ tiene una ecuación de velocidad $v = k \cdot [A] \cdot [B]$.

a) ¿Cuáles serán los órdenes parciales y el orden total en la reacción? ¿Cómo influirá un aumento de la temperatura en la velocidad?

b) La adición de un catalizador, ¿influirá en la velocidad de la reacción?, ¿en la cantidad de productos obtenidos? o ¿en la variación de entalpía de la reacción?

Solución:

a) El orden parcial de una reacción es el exponente al que se encuentra elevado cada uno de los reactivos que aparecen en la ecuación de la velocidad de reacción. Al encontrarse las concentraciones de los reactivos A y B elevadas al exponente 1, el orden parcial de cada reactivo es 1.

El orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos de la ecuación de velocidad de reacción, siendo su valor en este caso 2.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifica el valor de la constante de velocidad, k, y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura el cociente $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ se hace menos negativo y la potencia incrementa su valor, por lo que, aumenta el valor de la constante de velocidad y, en consecuencia el valor de la velocidad reacción.

b) La adición de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, y del análisis de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se deduce que al disminuir la energía de activación E_a , aumenta el valor de la potencia, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, por lo que aumenta el valor de la constante de velocidad k y se incrementa el valor de la velocidad de reacción. Sin embargo no influye en la cantidad de productos obtenida, la cual depende de la estequiometría de la reacción, ni en la variación de entalpía que es la misma tanto si esta catalizada o no.

PROBLEMA 1.- Una disolución de HClO 0,2 M tiene un pH de 4,11. Calcula:

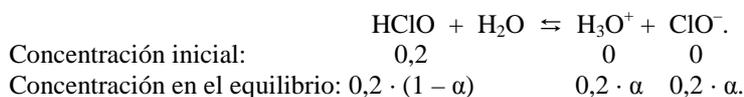
a) El grado de disociación y la constante de acidez del ácido.

b) El volumen de una disolución de NaOH 0,12 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución anterior. Escribe la correspondiente ecuación de neutralización.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del ácido es: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$.

La concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, siendo α el grado de ionización es:



Al ser el pH de la disolución 4,11, ello indica que la concentración de iones oxonios en el equilibrio es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,11} = 10^{0,89} \cdot 10^{-5} = 7,76 \cdot 10^{-5}$ M, que es también la concentración de los iones hipoclorito, es decir, $[\text{ClO}^-] = 7,76 \cdot 10^{-5}$, luego, el valor del grado de ionización en el equilibrio es: $0,2 \cdot \alpha = 7,76 \cdot 10^{-5}$, de donde se tiene que $\alpha = \frac{7,76 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 3,88 \cdot 10^{-4}$.

Llevando los valores de concentración de cada especie, despreciando α en el denominador por ser muy inferior a 1, se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{(7,76 \cdot 10^{-5})^2}{0,2} = 3 \cdot 10^{-8}$$

b) La reacción de neutralización es: $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ en la que se observa que la estequiometría indica que un mol de ácido es neutralizado por un mol de base.

Los moles de ácido contenidos en los 50 mL de disolución son:

$n(\text{HClO}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, por lo que, según la estequiometría de la reacción, de base se consumen 0,01 moles, que son los que han de encontrarse disueltos en el

$$\text{volumen: } V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,12 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0833 \text{ L} = 83,3 \text{ mL.}$$

Resultado: a) $\alpha = 3,88 \cdot 10^{-4}$; $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$; b) $V = 83,3 \text{ mL}$.

PROBLEMA 2.- El sulfuro de cobre (II) reacciona con ácido nítrico obteniéndose nitrato de cobre (II), azufre elemental sólido, monóxido de nitrógeno gas y agua.

a) Escribe la ecuación química ajustada por el método del ión-electrón e indica el agente oxidante y el reductor.

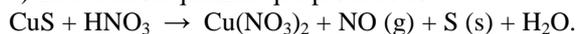
b) Calcula el volumen de una disolución de ácido nítrico del 65% de riqueza en peso y densidad 1,4 g/mL necesario para que reaccione una muestra de 50 gramos que contiene un 92,8% de sulfuro de cobre (II).

c) ¿Qué volumen de monóxido de nitrógeno gas recogido a 25°C y 750 mmHg se obtendrá?

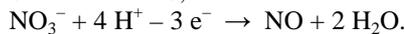
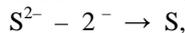
DATOS: $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

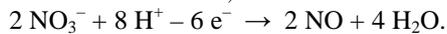
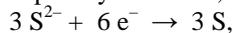
a) La ecuación química que produce es:



Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Para igualar los electrones intercambiados y eliminarlos, se multiplica la primera ecuación por 3, la segunda por 2 y se suman, quedando la ecuación iónica ajustada:



$3\text{S}^{2-} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$, y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



Especie reductora es la que provoca la reducción de otra especie oxidándose ella, y especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra especie reduciéndose ella.

El anión S^{2-} pierde electrones y se oxida a S, lo que indica, según lo expuesto anteriormente, que es la especie reductora, mientras que el anión NO_3^- gana electrones y se reduce a NO, lo que pone de manifiesto, según lo expuesto con anterioridad, que es la especie oxidante.

b) La estequiometría de la reacción indica que 3 moles de sulfuro de cobre (II) reaccionan con 8 moles de ácido nítrico.

Los moles de CuS puros contenidos en la muestra son:

$$n(\text{CuS}) = 50 \cdot \frac{92,8}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol CuS}}{95,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,485 \text{ moles, siendo los moles de HNO}_3 \text{ que se necesitan}$$

$$\text{para la reacción: } n(\text{HNO}_3) = 0,485 \text{ moles CuS} \cdot \frac{8 \text{ moles HNO}_3}{3 \text{ moles CuS}} = 1,29 \text{ moles.}$$

Un litro de disolución del ácido nítrico expuesto tiene una molaridad:

$$1,4 \cdot \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 14,44 \text{ M.}$$

Luego, los 1,29 moles de HNO_3 se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{1,29 \text{ moles}}{14,44 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0893 \text{ L} = 89,3 \text{ mL.}$$

c) La estequiometría de la reacción indica que 3 moles de sulfuro de cobre (II) producen 2 moles de NO, siendo los moles de monóxido de nitrógeno que se obtienen:

$$n(\text{NO}) = 0,485 \text{ moles CuS} \cdot \frac{2 \text{ moles NO}}{3 \text{ moles CuS}} = 0,323 \text{ moles, que llevados a la ecuación de estado de}$$

los gases ideales, despejando el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,323 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{750 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 7,99 \text{ L.}$$

Resultado: b) V = 89,3 mL; c) V = 7,99 L.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Considerando los siguientes ácidos y teniendo en cuenta el dato de su constante de acidez: HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$); HBrO ($K_a = 2,5 \cdot 10^{-9}$) y CH₃COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

- Justifica cuál es el ácido más fuerte.
- Calcule el valor de K_b para la base conjugada más fuerte.
- ¿Qué pH (ácido, básico o neutro) se obtendrá al hacer reaccionar los mismos moles de HBrO con NaOH? Escribe la reacción.

Solución:

a) La fortaleza de un ácido depende de su grado de ionización. A mayor grado de ionización mayor concentración de iones oxonios en la disolución y mayor es la fortaleza del ácido. También depende la fortaleza de un ácido de su constante de acidez; mientras mayor sea el valor de la constante de acidez mayor es la fortaleza del ácido.

De aquí se deduce que el ácido más fuerte es el HCOOH, ya que su constante de acidez es la de mayor valor.

b) Mientras mayor es la fortaleza de un ácido más débil es su base conjugada. Luego, por ser el ácido HCOOH el más fuerte, su base conjugada HCOO⁻ es la más débil, mientras que la más fuerte es la base conjugada BrO⁻.

La constante de la base conjugada se determina de la expresión $K_a \cdot K_b = K_w$, y despejando la constante: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-9}} = 4 \cdot 10^{-6}$.

c) La ecuación de la reacción de neutralización es: $\text{HBrO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$, en la que la estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base, lo que pone de manifiesto que si reaccionan los mismos moles de ácido que de base, se formaran los mismos moles de la sal NaBrO, y al ser el anión BrO⁻ una base conjugada relativamente fuerte se hidroliza generando iones hidróxidos, OH⁻, en disolución: $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{OH}^-$, que proporciona a la disolución un carácter básico, pH > 7.

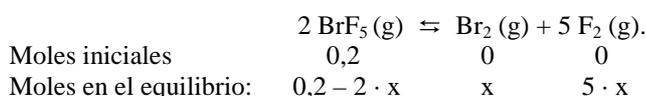
PROBLEMA 1.- A 1500 K el pentafluoruro de bromo se descompone de acuerdo con el siguiente equilibrio: $2 \text{BrF}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + 5 \text{F}_2(\text{g})$. Si se inyectan 0,2 moles de BrF₅ en un recipiente cerrado de 10 L, cuando llega al equilibrio la presión de todos los gases asciende a 6,40 atm. Calcula:

- Las concentraciones de todos los gases en el equilibrio.
- Las constantes K_p y K_c a 1500 K.

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

Solución:

a) Los moles iniciales y en el equilibrio, siendo "x" los moles de BrF₅ que reaccionan son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,2 - 2 \cdot x + x + 5 \cdot x = 0,2 + 4 \cdot x$.

Despejando los moles totales de la ecuación de estado de los gases ideales y sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene para x el valor:

$$0,2 + 4 \cdot x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 4 \cdot x = \frac{6,40 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.500 \text{ K}} - 0,2 = 0,32; x = \frac{0,32}{4} = 0,08 \text{ moles.}$$

El valor de la concentración de cada gas en el equilibrio es:

$$[\text{BrF}_5] = \frac{(0,2 - 2 \cdot 0,08) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}; [\text{Br}_2] = \frac{(0,08) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,008 \text{ M};$$

$$[\text{F}_2] = \frac{(5 \cdot 0,08) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,04 \text{ M.}$$

$$\text{b) } K_c = \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{F}_2]^5}{[\text{BrF}_5]^2} = \frac{0,008 \cdot 0,04^5}{0,004^2} = 5,12 \cdot 10^{-5}.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = 6 - 2 = 4$, se tiene para K_p el valor: $K_p = 5,12 \cdot 10^{-5} \cdot (0,082 \cdot 1500)^4 = 11.718,99$.

Resultado: a) $[\text{BrF}_5] = 0,004 \text{ M}$; $[\text{Br}_2] = 0,08 \text{ M}$; $[\text{F}_2] = 0,04 \text{ M}$; b) $K_c = 5,12 \cdot 10^{-5}$; $K_p = 11.718,99$.

PROBLEMA 2.- En la combustión de 52 g de acetileno (etino) a 25°C se desprenden 621 kcal.

a) Determina la entalpía estándar de formación del acetileno, sabiendo que las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son: $-94,0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-68,3 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente.

b) Calcula el volumen de aire, medido en condiciones normales, necesario para quemar los 52 gramos de acetileno. Considere que el aire contiene 21% en volumen de oxígeno.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción de combustión del acetileno es: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Los moles de acetileno que se queman son: $n(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{52 \text{ g}}{26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \text{ moles.}$

Si 2 moles de acetileno desprenden al quemarse 621 kcal, un mol desprenderá $\frac{621 \text{ Kcal}}{2} =$

310,5 Kcal, es decir, $\Delta H_c^\circ = -310,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La entalpía estándar de combustión se determina por la expresión:

$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ product} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ react} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)$ de donde: $-310,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \cdot (-94) + (-68,3) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)$ y despejando la entalpía estándar de formación de acetileno se tiene el valor: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 310,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - 256,3 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 54,2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Los moles de oxígeno que se necesitan para la combustión son, según la estequiometría de la ecuación 1 a 2,5 (1 mol de C_2H_2 reaccionan con $\frac{5}{2}$ moles de O_2), $2 \cdot \frac{5}{2} = 5$ moles, y de la composición del aire se deduce que el volumen del mismo que contendrá los moles de oxígeno hallados es:

$$V = 5 \text{ moles O}_2 \cdot 22,4 \frac{\text{L O}_2}{\text{mol}} \cdot 100 \frac{\text{L aire}}{21 \text{ L O}_2} = 533,33 \text{ L aire.}$$

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = 54,2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $V = 533,33 \text{ L}$.