

CUESTIÓN 1.- a) Completa la siguiente tabla con el valor o los valores posibles para varias combinaciones de números cuánticos. Explica razonadamente el porqué de los valores que introduce

	n	l	ml	ms
A		2	0	1/2
B		0		- 1/2
C	3	2	2	- 1/2
D	2	1		1/2

b) ¿Qué combinación de números cuánticos (A-D) del apartado anterior sería posible para el electrón más energético de un elemento del grupo 17 en su estado fundamental? Indica de qué elemento se trataría y escribe su configuración electrónica completa en su estado fundamental. Justifica todas las respuestas.

Solución:

Los valores que pueden tomar los números cuánticos **n**, **l**, **m_l** y **m_s** son:

$$\mathbf{n} = 1, 2, 3, \dots; \mathbf{l} = 0, 1, 2, \dots, \mathbf{n} - 1; \mathbf{m}_l = -\mathbf{l}, \dots, 0, \dots, +\mathbf{l}; \mathbf{m}_s = \pm \frac{1}{2}.$$

a) En la opción A, al ser **l = 2**, **n** solo puede tomar el valor 3.

Para la opción B, al ser **l = 0**, **n** solo puede tomar el valor 1, y **m_l = 0**.

En la opción C, al ser **n = 3**, el valor de **l** puede ser 0, 1 o 2, pero al ser **m_l = 2**, **l** solo puede tomar el valor 2.

Para la opción D, al ser **l = 1**, **m_l** solo puede tomar uno de los valores, -1, 0, +1.

	n	l	ml	ms
A	>3	2	0	1/2
B	>1	0	0	- 1/2
C	3	2	2	- 1/2
D	2	1	-1, 0, +1	1/2

b) En el grupo 17 se sitúan los elementos halógenos, cuya configuración electrónica de su capa más externa es $ns^2 np^5$. Luego, el electrón más energético se ubica en un orbital p, al que corresponde un valor **l = 1**, por lo que es D la opción de la que se trata.

Al ser **n = 2**, el halógeno que se sitúa en el 2º periodo es el flúor, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^5$.

CUESTIÓN 2.- Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Las moléculas AlCl₃ y PCl₃ tienen la misma geometría y las dos son polares.

b) El anión S²⁻ tiene un radio iónico menor que el del anión Cl⁻.

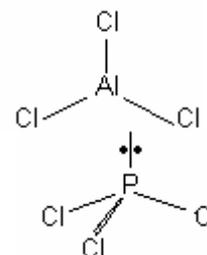
c) Las siguientes especies son isoelectrónicas: K⁺, Ar y Cl⁻.

Solución:

a) Falsa. La molécula AlCl₃ posee una geometría triangular plana, y aunque sus enlaces Al—Cl son polares, su geometría hace que el momento dipolar resultante, (suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces), tenga un valor cero, por lo que la molécula es apolar.

El PCl₃ tiene una geometría de pirámide trigonal.

Los enlaces P—Cl son polares, y debido a la geometría de la molécula, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces, proporciona un momento dipolar resultante superior a cero, por lo que la molécula es polar.



b) Falsa. Los elementos pertenecen al 3º periodo de la tabla periódica, y es sabido que el radio atómico, debido a que la fuerza atractiva sobre los electrones más externos es más intensa al avanzar hacia la derecha en un período, ello provoca una contracción en el volumen atómico y, por ello, una disminución del radio atómico. Luego, el radio atómico del S es mayor que el del Cl.

En las especies iónicas S²⁻ y Cl⁻, la de mayor radio iónico es el S²⁻, pues los dos electrones que tiene de más en su último nivel energético, provoca un incremento de las fuerzas repulsivas superior al que provocan los electrones situados en el último nivel energético del Cl⁻, lo que origina un aumento del volumen y, por tanto, del radio del ión.

c) Verdadera. Según sus configuraciones electrónicas:

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \rightarrow K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Por lo tanto, todas las especies, K^+ , Ar y Cl^- , tienen la misma configuración electrónica, 18 electrones, por lo que son isoelectrónicas.

PROBLEMA 3.- En el laboratorio se encuentra una botella con una disolución de HNO_3 en cuya etiqueta se indica que es del 35% de riqueza en masa y que tiene una densidad de $1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

a) Calcula la concentración molar de la disolución de HNO_3 de la botella.

b) Se quieren neutralizar 10 mL de esa disolución de HNO_3 , y para ello se añaden 300 mL de una disolución 0,25 M de NaOH. ¿Se ha logrado una neutralización exacta? Calcula el pH de la disolución resultante. (Suponga que los volúmenes son aditivos)

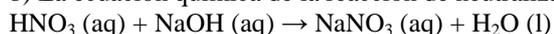
DATOS: $A_r(H) = 1 \text{ u}$, $A_r(N) = 14 \text{ u}$, $A_r(O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

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

$$\frac{1,12 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g } HNO_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63 \text{ g } HNO_3} = 6,22 \text{ M.}$$

b) La ecuación química de la reacción de neutralización es:



La estequiometría de la reacción indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que, conociendo los moles de reactivos utilizados, se conoce el que se encuentra en exceso, es decir, el que es limitante, si lo hay.

Moles iniciales HNO_3 : $n(HNO_3) = M \cdot V = 6,22 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,062 \text{ moles}$.

Moles iniciales NaOH: $n'(NaOH) = M \cdot V' = 0,25 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,075 \text{ moles}$,

La base NaOH es el reactivo que se encuentra en exceso, concretamente $0,075 - 0,062 = 0,013$ moles. Luego, como el NaOH es una base muy fuerte, en la disolución formada la concentración de iones hidróxidos es:

$$[OH^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,013 \text{ moles}}{0,310 \text{ L}} = 0,042 \text{ M, siendo el pOH de la disolución:}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,042 = 1,38, \text{ y el pH es: } pH = 14 - pOH = 14 - 1,38 = 12,62.$$

Resultado: a) $[HNO_3] = 6,22 \text{ M}$; b) $pH = 12,62$.

CUESTIÓN 4.- a) Se preparan dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos, HA y HB. Al analizar las concentraciones en cada equilibrio, se observa que la $[A^-]$ es menor que la $[B^-]$. ¿Cuál de los dos ácidos, HA o HB, será el ácido más débil? ¿Y cuál de ellos tendrá la K_a más grande? Razona la respuesta.

b) Ordena de menor a mayor valor de pH las disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: $NaNO_2$, NH_4Cl , HNO_3 , NaCl, KOH. Razona la respuesta.

DATOS: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(HNO_2) = 4,4 \cdot 10^{-4}$.

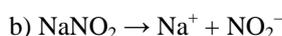
Solución:

a) Los ácidos débiles son los que se disocian parcialmente, lo que pone de manifiesto que su grado o coeficiente de disociación es pequeño, muy inferior a 1.

Cuánto menor es el grado de disociación, más débil es el ácido y más pequeña su K_a .

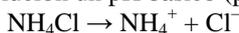
Al ser las dos disoluciones de la misma concentración, la cantidad inicial de reactivos es la misma en las dos disoluciones, y el grado de disociación viene dado por la concentración de sus aniones $[A^-]$ y $[B^-]$, y al ser $[A^-] < [B^-]$, ello indica que el grado de disociación del ácido HA es menor que el del HB, lo que pone de manifiesto que el ácido más débil es el HA.

Luego, el ácido más fuerte, el de mayor grado o coeficiente de ionización, es el que tiene la constante de acidez K_a más elevada, el HB

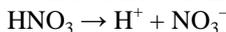


El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza, pero el anión NO_2^- es la base conjugada, relativamente fuerte, del ácido débil HNO_2 y se hidroliza según la ecuación:

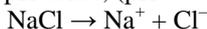
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$, y la aparición de la concentración de iones hidróxidos proporciona a la disolución un pH básico ($\text{pH} > 7$).



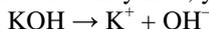
El catión NH_4^+ es el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 y se hidroliza, mientras que el anión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , no se hidroliza. La ecuación de hidrólisis del catión NH_4^+ es: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, siendo la concentración de iones oxonios la que da un carácter ácido a la disolución, es decir, da un $\text{pH} < 7$.



El HNO_3 es un ácido muy fuerte que se encuentra totalmente ionizado, por lo que su disolución tiene un pH ácido, ($\text{pH} \ll 7$).



Tanto el catión, Na^+ , como el anión, Cl^- , son el ácido y la base conjugada muy débiles de la base y ácido muy fuertes NaOH y HCl , y no sufren hidrólisis, por lo que la disolución tendrá un pH neutro, igual a 7.



El KOH es una base muy fuerte que se encuentra totalmente ionizada, por lo que el pH de su disolución es básico, es decir, un $\text{pH} \gg 7$.

El orden creciente del pH de sus disoluciones es:



Resultado: a) Más débil el HA; HB el de mayor K_a ; b) $\text{HNO}_3 < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NaCl} < \text{NaNO}_2 < \text{KOH}$.

CUESTIÓN 5.- A una muestra de latón (aleación de Zn^0 y Cu^0) se le añade ácido clorhídrico:

a) ¿El ácido clorhídrico reaccionará con ambos metales? Razona la respuesta. Escribe y ajusta sólo la reacción o reacciones que se producirían de forma espontánea.

b) Al tratar 35 g de latón con ácido clorhídrico, se desprenden 5,2 L de hidrógeno gas, medidos a 760 mm Hg y 25 °C. Calcula la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en masa de Zn y de Cu.

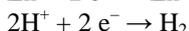
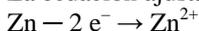
DATOS: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$, $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

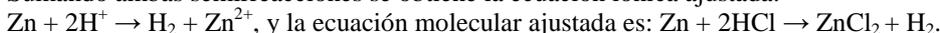
a) Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que la variación de energía libre sea menor que cero, es decir, $\Delta G < 0$, y al ser $\Delta G = - nF\Delta\epsilon$, para que ΔG sea menor que cero, ha de cumplirse que $\Delta\epsilon > 0$, es decir, $\epsilon^\circ_{\text{(reducción)}} - \epsilon^\circ_{\text{(oxidación)}} > 0$.

La reacción que tendría lugar entre el HCl y el Zn , sería: $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, siendo $\Delta\epsilon = \epsilon^\circ_{\text{reducción}} - \epsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \epsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \epsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (- 0,76) = 0,76 \text{ V}$. Al ser $\Delta\epsilon > 0$, la reacción es espontánea.

La ecuación ajustada a partir de las correspondientes semirreacciones es:



Sumando ambas semirreacciones se obtiene la ecuación iónica ajustada:



La reacción entre el HCl y el Cu sería: $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$, siendo el potencial de la reacción, $\Delta\epsilon^\circ = \epsilon^\circ_{\text{reducción}} - \epsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \epsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \epsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - 0,34 = - 0,34 \text{ V}$, siendo $\Delta\epsilon^\circ < 0$, y la variación de energía libre $\Delta G > 0$, por lo que, no se produce reacción entre el HCl y el cobre del latón.

b) Despejando los moles de la ecuación de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tienen los moles de H_2 que se desprenden en la reacción:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5,2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,21 \text{ moles } \text{H}_2.$$

De la reacción se desprende que un mol de Zn produce un mol de H_2 , por lo que los moles de Zn empleados son 0,21 moles, a los que corresponden la masa:

$$0,21 \text{ moles } \text{Zn} \cdot \frac{65,4 \text{ g } \text{Zn}}{1 \text{ mol } \text{Zn}} = 13,73 \text{ g } \text{Zn}.$$

$$\text{Luego, la composición del latón es: } \frac{13,73 \text{ g } \text{Zn}}{35 \text{ g } \text{latón}} = 0,39, \text{ que expresado en tanto por ciento es } 39$$

% de Zn y 61% de Cu .

Resultado: b) 39 % Zn y 61 % Cu .

CUESTIÓN 6.- a) Indica, justificando la respuesta, si las siguientes semirreacciones (no ajustadas) corresponden a una oxidación o a una reducción:

i) $S \rightarrow SO_4^{2-}$; ii) $NO_2^- \rightarrow NO$; iii) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$; iv) $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$.

b) Ajusta la siguiente reacción por el método del ión-electrón, tanto en su forma iónica como molecular, e indica el agente oxidante y el reductor.



Solución:

a) i) $S \rightarrow SO_4^{2-}$

El número de oxidación del S, al perder electrones, pasa de 0 a + 6, lo que indica que se ha producido una oxidación:

ii) $NO_2^- \rightarrow NO$

El número de oxidación del N, al ganar electrones, pasa de + 3 a + 2, lo que indica que se ha producido una reducción.

iii) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$

El manganeso, pierde electrones y su número de oxidación pasa de + 4 a + 2, lo que significa que se ha producido una reducción.

iv) $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$

El cromo pasa de número de oxidación + 3 a número de oxidación + 6, lo que indica que se ha producido una pérdida de electrones y, por ello, una oxidación.

b) $K_2Cr_2O_7 + Ag + HCl \rightarrow CrCl_3 + AgCl + KCl + H_2O.$

Las semirreacciones de óxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $Ag - 1 e^- \rightarrow Ag^+$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación y sumándolas se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$6 Ag - 6 e^- \rightarrow 6 Ag^+$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 Ag \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Ag^+ + 7 H_2O.$$

Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular y añadiendo las especies que no aparecen, se tiene la ecuación molecular ajustada:

$$K_2Cr_2O_7 + 6 Ag + 14 HCl \rightarrow 2 CrCl_3 + 6 AgCl + 2 KCl + 7 H_2O.$$

La Ag al perder electrones, se oxida y, por ello, es el agente reductor.

El $Cr_2O_7^{2-}$ al ganar electrones sufre una reducción y, por tanto, es el agente oxidante.

CUESTIÓN 7.- a) Considera la siguiente reacción y responde razonadamente a las preguntas planteadas:



i) ¿Qué efecto tendría en el equilibrio un aumento de la temperatura?

ii) Si se añade más H₂O, ¿el rendimiento de la reacción se verá afectado? ¿En qué sentido?

b) ¿Cómo afectará al equilibrio de las siguientes reacciones un aumento de volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante? ¿Este cambio modificará la K_c de las reacciones? Justifica las respuestas.



Solución:

a) En la reacción $3 Fe (s) + 4 H_2O (g) \rightleftharpoons Fe_3O_4 (s) + 4 H_2 (g)$, siendo, $\Delta H^\circ < 0$

i) Si se aumenta la temperatura se suministra calor al sistema, que compensa el efecto producido desplazando el equilibrio en el sentido endotérmico, hacia donde se absorbe el calor, hacia la izquierda, hacia la formación de los reactivos.

ii) Si se aumenta la cantidad de alguno de los reactivos, H_2O , el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, desplazándose en el sentido en el que se consume el reactivo añadido, el H_2O , hacia la formación de los productos, hacia la derecha, por lo que se incrementa el rendimiento de la reacción.

b) Al aumentar el volumen (sin variación de la temperatura) el sistema responde a esta alteración, desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos.

i) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ → Como el número de moles gaseoso es el mismo en ambos miembros de la reacción, el aumento de volumen del reactor, no afecta al equilibrio.

ii) $H_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ → El número de moles gaseosos es mayor en los productos de reacción que en los reactivos, por lo que el aumento de volumen del reactor hace que el equilibrio se desplace, para compensar la alteración producida, hacia donde hay un mayor número de moles, más cantidad de materia, hacia los productos (HI), hacia la derecha.

La K_c de las reacciones no sufren cambio en su valor, pues solo dependen de la temperatura.

PROBLEMA 8.- En un recipiente de 3 L se introducen 15,4 g de CO_2 y una cantidad desconocida de H_2S , y se calienta todo a $425^\circ C$. El equilibrio que se establece es el siguiente:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total del sistema es de 11,5 atm y hay 12 g de COS. Calcula:

a) Los gramos de H_2S que se introdujeron inicialmente.

b) El valor de K_c y K_p a esa temperatura.

DATOS: $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(S) = 32 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$.

Solución:

a) Los moles de CO_2 que se introducen en el reactor son:

$$\frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{15,4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,35 \text{ moles.}$$

$$\text{Los moles de COS en el equilibrio son: } \frac{12 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles.}$$

Suponiendo que es "x" el número de moles de CO_2 que reaccionan y "z" los que hay de H_2S , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$			
Moles iniciales:	0,35	z	0	0
Moles en equilibrio:	$0,35 - x$	$z - x$	x	x
	0,15	$z - 0,2$	0,2	0,2

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,15 + z - 0,2 + 2 \cdot 0,2 = 0,35 + z$.

De la ecuación de estado de los gases ideales se despejan los moles totales, se sustituyen las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor de z, los moles que se introdujeron de H_2S :

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \implies n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{11,5 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 698 \text{ K}} = 0,6 \text{ moles, de donde}$$

$z = 0,6 \text{ moles} - 0,35 = 0,25 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $0,25 \text{ moles} \cdot 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,5 \text{ g}$ de H_2S .

b) La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[CO_2] = \frac{0,15 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$; $[H_2S] =$

$$\frac{0,25 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,083 \text{ M}; \quad [COS] = [H_2O] = \frac{0,2 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,067 \text{ M};$$

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

$$K_c = \frac{[COS] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2S]} = \frac{0,067^2}{0,05 \cdot 0,083} = 1,1.$$

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 $\Delta n =$ suma de moles gaseosos de los productos menos la suma de moles gaseosos de los reactivos, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, luego, $K_p = K_c = 1,1$.

Resultado: a) Masa $H_2S = 8,5 \text{ g}$; b) $K_c = K_p = 1,1$.

CUESTIÓN 9.- La combustión de metanol líquido (CH_3OH) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, y la entalpía molar estándar de la reacción es de $-726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Escribe y ajusta la ecuación de combustión del metanol.

b) Calcula la entalpía molar de formación del metanol.

c) **Calcula la entropía de la reacción y justifica si la reacción será espontánea en condiciones estándar (T = 298 K).**

DATOS: ΔH°_f (kJ · mol⁻¹): CO₂ (g) = -393,5; H₂O (l) = -285,8

S° (J · mol⁻¹ · K⁻¹): CH₃OH (l) = 126,8; O₂ (g) = 205,1; CO₂ (g) = 213,8; H₂O (l) = 69,9.

Solución: -786 - 1143,2 = 1929,2 396 + 571,6 = -965,1

a) La reacción de combustión es: 2 CH₃OH (l) + 3 O₂ (g) → 2 CO₂ (g) + 4 H₂O (l)

b) $\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{productos}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{reactivos}}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}} = \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) + 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2} \Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2)$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustión}} = -726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{OH}) - 0$$

Despejando: $\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_3\text{OH}) = -239,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) $\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \Delta S^{\circ}_{\text{productos}} - \Delta S^{\circ}_{\text{reactivos}} = S^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - S^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2} S^{\circ}(\text{O}_2)$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = 213,8 + 2 \cdot (69,9) - 126,8 - \frac{3}{2} \cdot (205,1) = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T \cdot \Delta S^{\circ}_r \rightarrow \Delta G^{\circ}_r = -726 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \cdot (-0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1})] = -701,9 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^{\circ}_r < 0$, el proceso es espontáneo.

CUESTIÓN 10.- La reacción química para la obtención de trióxido de azufre:

2 SO₂ (g) + O₂ (g) → 2 SO₃ (g), es de tercer orden respecto al SO₂ y de primer orden respecto al O₂. Responde a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) **Escribe la expresión de la ecuación de velocidad e indica el orden global de la reacción.**

b) **¿Cómo se conseguiría aumentar más la velocidad de reacción, duplicando la concentración de SO₂ o la de O₂?**

c) **¿La velocidad de la reacción permanecerá constante en el transcurso de la reacción?**

d) **Se determina la energía de activación para esta reacción con distintos catalizadores obteniéndose:**

Catalizador A → E_a = 35 kJ · mol⁻¹. Catalizador B → E_a = 52 kJ · mol⁻¹.

Catalizador C → E_a = 27 kJ · mol⁻¹

¿Cuál de estos catalizadores habría que usar para que la reacción vaya más rápida?

Solución:

a) La ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [\text{SO}_2]^3 \cdot [\text{O}_2]$, siendo el orden global de la reacción la suma de los órdenes parciales de los reactivos, (3 + 1) = 4.

b) De la expresión de la ecuación de velocidad, su valor para el doble de concentración de SO₂ es: $v' = k \cdot [2 \cdot \text{SO}_2]^3 \cdot [\text{O}_2] = 8 \cdot k \cdot [\text{SO}_2]^3 \cdot [\text{O}_2] = 8 \cdot v$, mientras que para el doble de la concentración de O₂ es: $v' = k \cdot [\text{SO}_2]^3 \cdot [2 \cdot \text{O}_2] = 2 \cdot k \cdot [\text{SO}_2]^3 \cdot [\text{O}_2] = 2 \cdot v$

Se ve que al duplicar la [SO₂] la velocidad de la reacción se multiplica por 8, mientras que al duplicar la [O₂] sólo se duplica. Por lo tanto, lo más efectivo sería duplicar la [SO₂].

c) No, la velocidad de la reacción irá disminuyendo durante el transcurso de la reacción, ya que van disminuyendo las concentraciones de los reactivos, y la ecuación de la velocidad depende de ellas.

d) La velocidad de una reacción aumentará si transcurre por el camino que tenga la energía de activación más baja. Por lo tanto, el catalizador C es el que hará que la reacción vaya más rápida.

Otra explicación puede hacerse a partir de la ecuación de Arrhenius. Esta ecuación establece la relación entre la constante de velocidad y la energía de activación, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, si la E_a disminuye, el valor de k aumenta, y con ello la velocidad de reacción. $e^{\frac{-E_a}{RT}}$.