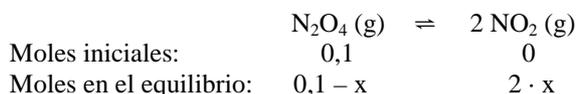


PROBLEMA 1A.- Al elevar la temperatura de 0,1 moles de N_2O_4 a 300K se produce la disociación del compuesto de acuerdo con el equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$, con un valor de $K_p = 0,0962$, cuando las presiones se expresan en atmósferas. En el equilibrio la presión total de la mezcla gaseosa es de 1,1 atm. Calcula la cantidad, en moles, de $NO_2(g)$ presente en el equilibrio a 300 K.

Solución:

Llamando x a los moles de $N_2O_4(g)$ que se disocian, los moles de cada una de las sustancias al inicio y en el equilibrio son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,1 - x + 2 \cdot x = 0,1 + x$.

Al conocerse la presión total en el equilibrio, se determinan las presiones parciales, a partir de las fracciones molares, y llevadas a la constante de equilibrio K_p y operando se determina el valor de los moles disociados de $N_2O_4(g)$.

Las fracciones molares y las presiones parciales de cada especie en el equilibrio son:

$$\chi_{(N_2O_4)} = \frac{0,1-x}{1+x}; \quad \chi_{(NO_2)} = \frac{2 \cdot x}{1+x}; \quad P_{(N_2O_4)} = \chi_{(N_2O_4)} \cdot P_t = \frac{0,1-x}{1+x} \cdot P_t; \quad P_{(NO_2)} = \chi_{(NO_2)} \cdot P_t = \frac{2 \cdot x}{1+x} \cdot P_t.$$

Llevando estas presiones parciales a la constante K_p , sustituyendo valores y operando, se tiene para x el valor:

$$K_p = \frac{\chi_{NO_2}^2 \cdot P_t^2}{\chi_{N_2O_4} \cdot P_t} = \frac{\frac{(2 \cdot x)^2}{(1+x)^2} \cdot P_t^2}{\frac{1-x}{1+x} \cdot P_t} = \frac{(2 \cdot x)^2 \cdot P_t}{(1+x) \cdot (1-x)} \Rightarrow 0,0962 - 0,0962 \cdot x^2 = 4,4 \cdot x^2 \Rightarrow x = 0,146 \text{ moles}$$

Los moles en el equilibrio de $NO_2(g)$ son: $2 \cdot x = 2 \cdot 0,146 = 0,292$ moles.

Resultado: a) Moles de $NO_2(g) = 0,292$ moles.

CUESTIÓN 1B.- El estudio cinético de la reacción: $2 ICl(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$ proporcionó los siguientes datos de velocidades iniciales:

Experimento	$[ICl]_0$ M	$[H_2]_0$ M	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	$1,5 \cdot 10^{-3}$ M	$1,5 \cdot 10^{-3}$ M	$3,7 \cdot 10^{-7}$
2	$2,3 \cdot 10^{-3}$ M	$1,5 \cdot 10^{-3}$ M	$5,7 \cdot 10^{-7}$
3	$2,3 \cdot 10^{-3}$ M	$3,7 \cdot 10^{-3}$ M	$14,0 \cdot 10^{-7}$

Determina la ecuación de velocidad para la reacción, indicando el orden de reacción parcial respecto de ICl y H_2 .

Solución:

En general, la expresión de la velocidad de reacción es: $v = k [ICl]^\alpha \cdot [H_2]^\beta$.

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos.

El orden parcial de un reactivo es el exponente al que se encuentra elevado el reactivo en la ecuación de velocidad.

Es necesario, por tanto, obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo O_2 se toman las experiencias 1 y 2.

Se observa, que al elevar la concentración del reactivo ICl , manteniendo constante la del H_2 , se incrementa la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo ICl :

$$\text{Velocidad experiencia 1: } v_1 = k \cdot [ICl]_1^\alpha \cdot [H_2]_1^\beta; \quad \text{velocidad experiencia 2: } v_2 = k \cdot [ICl]_2^\alpha \cdot [O_2]_2^\beta$$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{5,7 \cdot 10^{-7}}{3,7 \cdot 10^{-7}} = \frac{k \cdot (2,3 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (1,5 \cdot 10^{-3})^\beta}{k \cdot (1,5 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (1,5 \cdot 10^{-3})^\beta} \Rightarrow 1,5 = 1,5^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo ICl es 1.

En las experiencias 2 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de ICl , la velocidad se hace mucho mayor al incrementar más del doble la concentración de H_2 .

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo H₂:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}]_2^\alpha \cdot [\text{O}_2]_2^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [\text{NO}]_3^\alpha \cdot [\text{O}_2]_3^\beta$
 Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la velocidad v_3 entre la v_2 :

$$\frac{14,0 \cdot 10^{-7}}{5,7 \cdot 10^{-7}} = \frac{k \cdot (2,3 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (3,7 \cdot 10^{-3})^\beta}{k \cdot (2,3 \cdot 10^{-3})^\alpha \cdot (1,5 \cdot 10^{-3})^\beta} \Rightarrow 2,5 = 2,5^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo H₂ es 1. Ley de velocidad: $v = k \cdot [\text{ICI}] \cdot [\text{H}_2]$.

Resultado: $v = k \cdot [\text{ICI}] \cdot [\text{H}_2]$; orden parcial de reacción de cada reactivo = 1.

PROBLEMA 2A.- La solubilidad en agua de cloruro de plata, AgCl, a 25 °C es $1,34 \cdot 10^{-5}$ moles \cdot L⁻¹. Calcula:

a) El valor de la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata.

b) La cantidad máxima, en gramos, de cloruro de sodio, NaCl, que se puede añadir a 150 mL de una disolución acuosa que contiene una concentración de iones plata $[\text{Ag}^+] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ M, sin que se forme precipitado de cloruro de plata. Se supone que no hay variación en el volumen de la disolución al añadir el sólido.

DATOS: $A_r(\text{Na}) = 23$ u; $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ u.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del cloruro de plata es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{Ag}^+$.

La solubilidad del cloruro de plata, S, es la solubilidad de los iones Cl⁻ y Ag⁺, S, que son las concentraciones de los iones Cl⁻ y Ag⁺, siendo el producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = S \cdot S = S^2 = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}.$$

b) Para esta $[\text{Ag}^+]$, la concentración máxima de Cl⁻ en la disolución, que no produzca la precipitación de AgCl, es aquella que cumpla la condición de $K_{ps}(\text{AgCl}) < 1,79 \cdot 10^{-10}$. Luego, despejando [Cl⁻] en la expresión del producto de solubilidad del AgCl, sustituyendo valores y operando,

se tiene: $[\text{Cl}^-]_{\text{máx}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,79 \cdot 10^{-10}}{3,33 \cdot 10^{-4}} = 5,4 \cdot 10^{-7}$ M, siendo los moles de cloruro en los 150 mL de

disolución de AgCl, los siguientes:

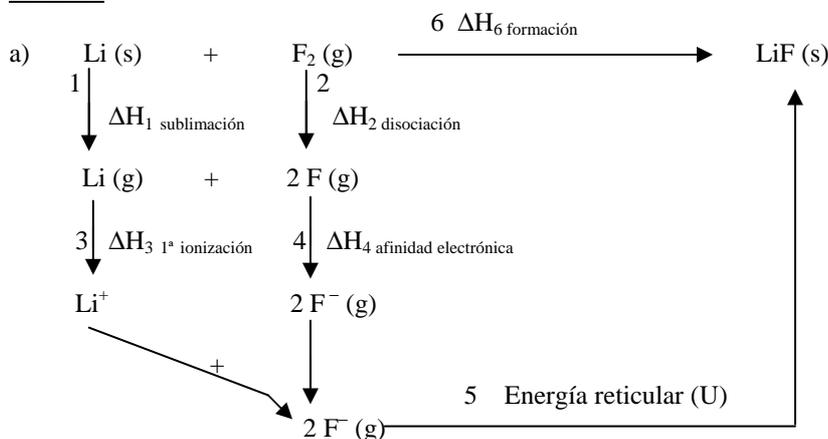
moles Cl⁻ = M \cdot V = $5,4 \cdot 10^{-7}$ moles \cdot L⁻¹ \cdot 0,15 L = $8,1 \cdot 10^{-8}$ moles, a los que corresponden la masa: masa = moles \cdot masa molar = $8,1 \cdot 10^{-8}$ moles \cdot 58,45 g \cdot mol⁻¹ = $4,7 \cdot 10^{-6}$ g de NaCl.

Resultado: a) $K_{ps} = 1,79 \cdot 10^{-10}$ moles² \cdot L⁻²; b) $4,7 \cdot 10^{-6}$ g de NaCl.

CUESTIÓN 2B.- Construye el ciclo de Born-Haber para la formación del LiF (s), a partir de litio metálico y flúor gas. Calcula la energía de red (ΔH_{red}) del compuesto con los siguientes datos:

Entalpía de sublimación del Li (s) [ΔH_s Li(s)] = 159,4 kJ \cdot mol⁻¹; Entalpía de disociación del flúor (g), F₂ (g) [ΔH_d F₂(g)] = 159 kJ \cdot mol⁻¹; Primera energía de ionización de Li(g) [ΔH_{ion} Li(g)] = 520,2 kJ \cdot mol⁻¹; Afinidad electrónica del F (g) [ΔH_{afin} F(g)] = - 328 kJ \cdot mol⁻¹; Entalpía estándar de formación LiF (s) [ΔH_f LiF(s)] = - 588,82 kJ \cdot mol⁻¹.

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{6f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U \Rightarrow U = \Delta H_{6f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Rightarrow U = -588,82 - 159,4 - 259 - 520,2 + 328 = -1,199,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Resultado: $U = -1,199,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 3B.- a) La determinación del contenido en peróxido de hidrógeno, H_2O_2 en una disolución de agua oxigenada puede llevarse a cabo a través de la realización de una permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



En el laboratorio, 20 mL de disolución de un agua oxigenada comercial se acidulan con ácido sulfúrico y se diluyen con agua hasta un volumen de 50 mL para su posterior valoración con permanganato potásico de concentración 0,05 M. Si se necesitan 8 mL de permanganato potásico para alcanzar el punto final de la valoración, calcula la concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno en la disolución de agua oxigenada inicial, expresándola en gramos de H_2O_2 en 100 mL de disolución.

b) Ajusta, en forma molecular, la siguiente reacción de oxidación-reducción, en medio ácido, empleando el método del ión-electrón.



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

Solución:

a) Los moles de permanganato de potasio consumido en la valoración son:

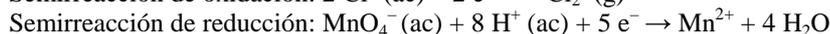
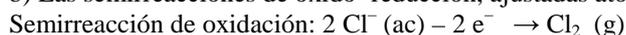
$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,008 \text{ L} = 0,0004 \text{ moles}$, y como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de KMnO_4 reaccionan con 5 moles de H_2O_2 , los moles de agua oxigenada contenidos en los 50 mL de disolución son: $n = 0,0004 \text{ moles KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles KMnO}_4} = 0,001 \text{ moles}$,

que son los mismos que se encuentran en la muestra de partida, es decir, en los 20 mL de disolución inicial. Luego, la concentración de la disolución inicial de peróxido de hidrógeno es:

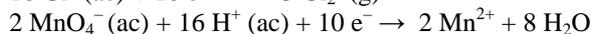
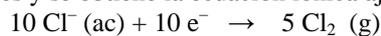
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,020 \text{ L}} = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1} \text{ es:}$$

$$0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{34 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 0,17 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}$$

b) Las semirreacciones de oxidación-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Multiplicando la primera semirreacción por 2 y la segunda por 5 y sumándolas se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



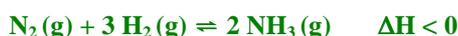
y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



Resultado: a) masa = $0,17 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}$

PROBLEMA 4 B.- a) A partir de los valores de las constantes de los productos de solubilidad a 25 °C de los compuestos que se indican, $K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 8,1 \cdot 10^{-9}$; $K_{ps}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$, calcula la solubilidad molar de cada uno de los compuestos e indica el compuesto que será más soluble en agua a 25 °C.

b) La obtención industrial de amoníaco está basada en la reacción química:



Indica, de forma razonada, la influencia que sobre el rendimiento en la obtención de amoníaco tendrá:

b1.- Realizar la reacción a temperaturas elevadas;

b2.- Realizar la reacción a bajas presiones.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de los compuestos propuestos es: $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$ en el que si la solubilidad de la sal carbonato de bario es S, también es S la solubilidad de los iones Ba^{2+} y CO_3^{2-} . De la expresión que determina el valor de la constante de solubilidad de la sal:

$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2$, despejando la solubilidad, sustituyendo valores y operando se tiene el valor de la solubilidad S: $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{8,1 \cdot 10^{-9}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

En el caso de la sal sulfato de calcio, su equilibrio de ionización en disolución acuosa es:

$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$, en la que se aprecia, igual que en el caso anterior, que aparecen un catión Ca^{2+} y un anión SO_4^{2-} , y si la solubilidad de la sal es S, la del catión calcio y la del anión sulfato, también es S. Procediendo igual que en caso anterior se tiene para la solubilidad molar del sulfato de calcio: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 \rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{9,1 \cdot 10^{-6}} = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

De lo expuesto se deduce que el más soluble a 25 °C es el de mayor valor de su solubilidad molar, es decir, el CaSO_4 es el más soluble en agua.

b1) Al elevar la temperatura se suministra calor al sistema, lo que hace que el equilibrio evolucione absorbiendo el calor suministrado, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por ser la reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia los reactivos, lo que disminuye el rendimiento de la formación del amoníaco, pues facilita la descomposición de este en sus elementos.

b2) Una bajada de la presión provoca un incremento del volumen del reactor, por lo que, debido a lo cual, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce un aumento del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece mayor cantidad de materia, hacia la izquierda, por lo que, disminuye el rendimiento en la obtención del amoníaco.

Resultado: a) BaCO_3 $S = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; CaSO_4 $S = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; El más soluble es el CaSO_4 ; b1) Disminuye el rendimiento al desplazarse el equilibrio hacia la izquierda; b2) Si aumenta P de desplaza el equilibrio hacia la izquierda haciendo disminuir el rendimiento de la obtención del NH_3 .