

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En presencia de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , el sulfato de hierro (III), FeSO_4 , reacciona con peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:



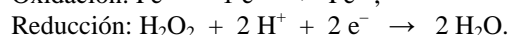
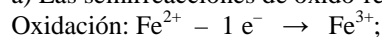
a) Escribe las semirreacciones de oxidación-reducción, así como la ecuación química global ajustada, tanto en su forma iónica como molecular.

b) Si se mezclan 250 mL de una disolución 0,025 M de FeSO_4 con 125 mL de una disolución 0,075 M de H_2O_2 con un exceso de H_2SO_4 , calcula la cantidad (en gramos) de sulfato de hierro (III) que se obtiene.

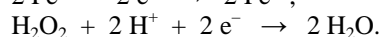
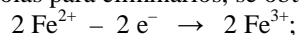
DATOS: $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



2 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, y llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, queda esta ajustada: $2 \text{ FeSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$.

b) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de la sal ferrosa reacciona con 1 mol de agua oxigenada para obtener un mol de sal férrica. Los moles de sal ferrosa y agua oxigenada que se emplean son:

$$n(\text{FeSO}_4) = M \cdot V = 0,025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,00625 \text{ moles};$$

$$n'(\text{H}_2\text{O}_2) = M' \cdot V' = 0,075 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,125 \text{ L} = 0,0094 \text{ moles}.$$

Por encontrarse el agua oxigenada en exceso, del sulfato ferroso se consumen todos sus moles, y de sulfato férrico se obtiene la mitad de los moles consumidos de la sal ferrosa, es decir, 0,0031 moles,

que expresados en gramos son: $0,0031 \text{ moles} \cdot \frac{399,7 \text{ g}}{\text{mol}} = 1,24 \text{ g}$.

Resultado: b) 1,24 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

CUESTIÓN 2.- En la 2ª etapa del proceso Ostwald, para la síntesis de ácido nítrico, tiene lugar la reacción de NO con O_2 para formar NO_2 según el siguiente equilibrio: $2 \text{ NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2(\text{g})$, cuya variación de entalpía es $\Delta H^\circ = -113,6 \text{ kJ}$.

Explica razonadamente el efecto que cada uno de los siguientes cambios tendría sobre la concentración de NO_2 en el equilibrio:

a) Adicionar oxígeno a la mezcla gaseosa en equilibrio, manteniendo constante el volumen.

b) Aumentar la temperatura del recipiente, manteniendo constante la presión.

c) Disminuir el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura.

d) Adicionar un catalizador a la mezcla en equilibrio.

Solución:

a) Si se adiciona O_2 se incrementa su concentración, respondiendo el sistema a la alteración producida desplazando el equilibrio en el sentido de formación del NO_2 , hacia la derecha.

b) Si se aumenta la temperatura se comunica calor al sistema, el cuál reacciona desplazando el equilibrio en el sentido endotérmico de la reacción, hacia la izquierda, disminuyendo la concentración del NO_2 .

c) La disminución del volumen incrementa, según la ley de Boyle Mariotte la presión, y ante esta alteración, el sistema evoluciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que hay un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha, incrementando la concentración del gas NO_2 .

d) La adición de un catalizador incrementa la velocidad de reacción y no influye en el estado de equilibrio. Luego, la concentración de NO_2 permanece constante.

PROBLEMA 2.- Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido fórmico, HCOOH , (disolución A) de concentración desconocida. Cuando 10 mL de esta disolución se añadieron a 90 mL de agua, el pH de la disolución resultante (disolución B) fue 2,85. Calcula:

a) La concentración de ácido fórmico en la disolución inicial (disolución A).

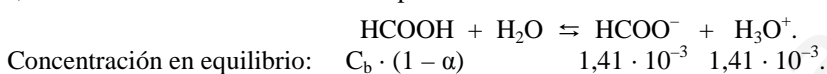
b) El grado de disociación del ácido fórmico en la disolución diluida (disolución B).

DATOS: $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

b) Si el pH de la disolución B es 2,85, la concentración de iones oxonios y formiato es la misma, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{COO}^-] = 10^{-2,85} = 10^{0,15} \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-3}$ M.

El equilibrio de ionización del ácido en disolución es: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, y llamando C_b a la concentración inicial de la disolución y α a su grado de ionización, se tiene que en el equilibrio, la concentración de las distintas especies es:



Sustituyendo valores en la constante de equilibrio, despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se tiene: $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(1,41 \cdot 10^{-3})^2}{C_b} \Rightarrow C_b = \frac{(1,41 \cdot 10^{-3})^2}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,011$ M.

Luego, al ser $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,41 \cdot 10^{-3} = C_b \cdot \alpha$, se tiene que $\alpha = \frac{1,41 \cdot 10^{-3}}{0,011} = 0,128$, que expresado en tanto por ciento es 12,8 %.

a) Los moles de ácido contenidos en los 100 mL de disolución de concentración 0,011 M son:
 $n(\text{HCOOH}) = M \cdot V = 0,011 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,001$ moles, que son los que se encuentran en el volumen tomado de disolución A, en los 10 mL, siendo la concentración de esta disolución:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,010 \text{ L}} = 0,1 \text{ M.}$$

Resultado: a) = 0,1 M; b) $\alpha = 0,128 = 12,8$ %.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- La dureza de la cáscara de los huevos se puede determinar por la cantidad de carbonato de calcio, CaCO_3 , que contiene. El carbonato de calcio reacciona con el ácido clorhídrico de acuerdo con la siguiente reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Se hace reaccionar 0,412 g de cáscara de huevo limpia y seca con un exceso de ácido clorhídrico obteniéndose 87 mL de CO_2 medidos a 20 °C y 750 mmHg.

a) Determina el tanto por ciento de CaCO_3 en la cáscara de huevo.

b) Calcula el volumen de ácido clorhídrico 0,5 M sobrante si se añadieron 20 mL.

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40$ u; $A_r(\text{C}) = 12$ u; $A_r(\text{H}) = 1$ u; $A_r(\text{O}) = 16$ u; $A_r(\text{Cl}) = 35,5$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) De la ecuación de estado de los gases ideales se obtienen, sustituyendo datos y operando, los moles de CO_2 .

$$n(\text{CO}_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,087 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ moles. Como la estequiometría}$$

de la reacción indica que 1 mol de carbonato produce un mol de dióxido de carbono, los moles de CaCO_3 en la cáscara de huevo son los mismos que los de CO_2 obtenidos, a los que corresponden la masa:

$$3,57 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,357 \text{ g, correspondiéndole el tanto por ciento: } \frac{0,357 \text{ g}}{0,412 \text{ g}} \cdot 100 = 86,65 \%$$

b) Los moles de HCl empleados en la reacción son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,01 \text{ moles, y si se gastaron 2 moles de ácido por mol de carbonato, ello indica que de ácido sobran } 0,01 - 2 \cdot 0,00357 = 0,00286 \text{ moles, Luego, el volumen que sobra de HCl empleado es } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,00286 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,00572 \text{ L} = 5,72 \text{ mL.}$$

Resultado: a) $\alpha = 86,65 \%$; b) $V = 5,72 \text{ mL}$.

PROBLEMA 2.- El azufre es muy importante a nivel industrial. En el proceso Claus se obtiene según la reacción: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. En un reactor de 5 L de capacidad, que se encuentra a 107°C , se introducen 5 moles de H_2S y 3 moles de SO_2 . Si, tras alcanzarse el equilibrio, el reactor contiene 4,8 moles de H_2O , calcula:

a) El valor de K_c y K_p para esta reacción a esa temperatura.

b) Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio.

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

Solución:

a) Si se supone que reaccionan "x" moles de SO_2 , los moles al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies es:

	$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$+ \text{SO}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$3 \text{S}(\text{s})$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Moles en el inicio:	5	3		0	0
Moles en el equilibrio:	$5 - 2 \cdot x$	$3 - x$		$3 \cdot x$	$2 \cdot x$
	0,2	0,6		7,2	4,8

Si en el equilibrio los moles de agua son 4,8, de ello se deduce que $x = \frac{4,8 \text{ moles}}{2} = 2,4$ moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio los expuestos.

La concentración de cada especie en el equilibrio, excepto la del azufre que no intervine en la constante de equilibrio por ser un sólido, son: $[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0,2 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$; $[\text{SO}_2] = \frac{0,6 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,12 \text{ M}$;

$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{4,8 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,96 \text{ M}$. Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y

operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2\text{S}]^2 \cdot [\text{SO}_2]} = \frac{0,96^2}{0,04^2 \cdot 0,12} = 4.800$.

De la relación entre las constantes de equilibrio se determina el valor de K_p :

$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, y siendo $\Delta n = \text{moles gaseosos de productos menos moles gaseosos de reactivos} = 2 - 3 = -1$, se tiene el valor: $K_p = \frac{K_c}{R \cdot T} = \frac{4.800}{0,082 \cdot 380} = 154$.

b) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio, despejando la presión de cada una de ellas en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$P(\text{H}_2\text{S}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 380 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 1,25 \text{ atm};$$

$$P(\text{SO}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 380 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 3,74 \text{ atm};$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4,9 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 380 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 29,91 \text{ atm};$$

Resultado: a) $K_c = 4.800$; $K_p = 154$; b) $P(\text{H}_2\text{S}) = 1,25 \text{ atm}$; $P(\text{SO}_2) = 3,74 \text{ atm}$; $P(\text{H}_2\text{O}) = 29,91 \text{ atm}$.

PROBLEMA 3.- Para la reacción: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$, experimentalmente se determinó que, en un momento dado, la velocidad de formación del N_2 era de $0,27 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Responde a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál era la velocidad de la reacción en ese momento?

b) ¿Cuál era la velocidad de formación del agua en ese momento?

c) ¿A qué velocidad se estaba consumiendo el NH_3 en ese momento?

d) Si la ley de velocidad para esta reacción fuera: $v = k \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]$. ¿Cuáles serían las unidades de la constante de velocidad?

Solución:

a) Velocidad de reacción es la disminución de la concentración de un reactivo o el incremento de la concentración de un producto en la unidad de tiempo.

La variación de velocidad de los reactivos, disminuye sus concentraciones, es negativa, mientras que la variación de velocidad de los productos de reacción, aumentan su concentración, son positivas. Estas velocidades son iguales entre sí, si se divide su variación de concentración por unidad de tiempo entre el coeficiente del reactivo o producto de reacción, es decir, para esta reacción se cumple que:

$$v_r = -\frac{d[\text{NH}_3]}{4 \cdot dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{3 \cdot dt} = +\frac{d[\text{N}_2]}{2 \cdot dt} = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{6 \cdot dt}.$$

Si en un momento dado la velocidad de formación del N_2 es $0,27 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la velocidad de reacción era la mitad de esta, es decir, $v_r = \frac{0,27}{2} = 0,135 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) La velocidad de formación del agua era el triple del valor de la velocidad de formación del N_2 ,

$$v_{\text{formación agua}} = \frac{6 \cdot v_{\text{formación nitrógeno}}}{2} = 3 \cdot 0,27 = 0,81 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) El amoníaco se estaba consumiendo al doble de la velocidad de formación del nitrógeno:

$$-v_{\text{formación amoníaco}} = -\frac{4 \cdot v_{\text{formación nitrógeno}}}{2} = -2 \cdot 0,27 = -0,54 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

d) Despejando la constante de velocidad, sustituyendo las variables por sus unidades y operando:

$$k = \frac{v}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Resultado: a) $v_r = 0,135 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $0,81 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $-0,54 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; d) $\text{moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.