

PRÁCTICO ARAGÓN 2015 ; MODELO A.

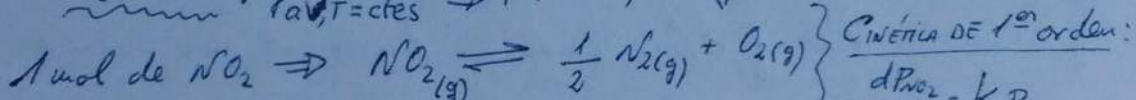
PROBLEMA N° 4 A 800K la descomposición de un mol de dióxido de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno obedece a una ley de primer orden. La presión que se lee en un manómetro acoplado al reactor a volumen constante es:

$t(h)$	0	26,5	62,6
$P_T(kg \cdot mm^{-2})$	37,43	41,54	45,59

(1,5 puntos)

Calcular el tiempo de reducción a la cuarta parte del dióxido de nitrógeno.

Solución: gases ideales $\Rightarrow PV=nRT$; $P = \frac{RT}{V} n \Rightarrow P \propto n$ Presión directamente proporcional al número de moles



$t=0: P_0 = 37,43 \frac{kg}{mm^2}$

Ley de Dalton para mezcla de gases ideales:
 $t > 0: P_0 - x \quad \frac{x}{2} \quad x$
 $P_T = P_{NO_2} + P_{N_2} + P_{O_2} = P_0 - x + \frac{x}{2} + x = P_0 + \frac{x}{2}$

$P_{NO_2} = P_0 - x \Rightarrow x = P_0 - P_{NO_2}$

$\therefore P_T = P_0 + \frac{P_0 - P_{NO_2}}{2} = \frac{2P_0 + P_0 - P_{NO_2}}{2} \Rightarrow P_T = \frac{3P_0 - P_{NO_2}}{2}$

Derivamos respecto de t, P_T :

$\frac{dP_T}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dP_{NO_2}}{dt} = -\frac{1}{2} k P_{NO_2}$ (1º orden)
 $3P_0 - P_{NO_2} = 2P_T \Rightarrow P_{NO_2} = 3P_0 - 2P_T$
 $\therefore \frac{dP_T}{dt} = -\frac{1}{2} k (3P_0 - 2P_T) \therefore$ Integramos
 $\int_{P_0}^{P_T} \frac{dP_T}{3P_0 - 2P_T} = -\frac{1}{2} k \int_0^t dt$ Hacemos el

siguiente cambio de variable:

$u = 3P_0 - 2P_T$
 $du = -2 dP_T$
 $-\frac{1}{2} \int_{3P_0 - 2P_0}^{3P_0 - 2P_T} \frac{du}{u} = -\frac{1}{2} k t \therefore \ln \frac{P_0}{3P_0 - 2P_T} = k t$

$$\ln \frac{1}{3 \frac{P_0}{P_0} - \frac{2P_T}{P_0}} = kt ; -\ln \left(3 - \frac{2P_T}{P_0} \right) = kt$$

$$\therefore k = - \frac{\ln \left(3 - \frac{2P_T}{P_0} \right)}{t}$$

$t_1 = 26,5h \rightarrow k_1 = - \frac{\ln \left(3 - \frac{2 \cdot 41,54 \frac{kg}{m^3}}{37,43 \frac{kg}{m^3}} \right)}{26,5h} = 9,357 \cdot 10^{-3} h^{-1}$
 $t_2 = 62,6h \rightarrow k_2 = - \frac{\ln \left(3 - \frac{2 \cdot 45,59 \frac{kg}{m^3}}{37,43 \frac{kg}{m^3}} \right)}{62,6h} = 9,149 \cdot 10^{-3} h^{-1}$

Tomamos un valor medio para k : $k = \frac{k_1 + k_2}{2}$

$$k = \frac{9,357 + 9,149}{2} \cdot 10^{-3} h^{-1} \therefore k = \underline{\underline{9,253 \cdot 10^{-3} h^{-1}}}$$

$$\tau = \frac{\ln 4}{k} = \frac{\ln 4}{9,253 \cdot 10^{-3} h^{-1}} \therefore \boxed{\tau = 150 h}$$

seis días y un cuarto para que se reduzca a la cuarta parte el NO_2

PROBLEMA N°6

El contenido en hierro de una muestra determinada, se puede conocer mediante una valoración de oxidación-reducción. Para ello, en primer lugar, se disuelve la muestra en un ácido fuerte, reduciendo después todo el hierro(III) a ión hierro(II), utilizando un reductor adecuado. Esta disolución, se valora utilizando como reactivo un oxidante, por ejemplo dicromato de potasio (disolución patrón) que vuelve a pasar todo el ión hierro(II) a ión hierro(III), añadiendo un indicador que nos avise de la finalización de la valoración. Se prepara una disolución patrón que contiene 4,90g de dicromato de potasio en un litro de disolución acuosa, con el fin de llevar a cabo una dicromatometría en medio ácido. Una muestra de mineral de hierro que pesaba exactamente 500 mg se disolvió en medio ácido fuerte y posteriormente se trató con un reductor de Jones para reducir el hierro(III) a ión hierro(II). La disolución resultante se valoró exactamente con 35,0 ml de la disolución patrón de dicromato

de potasio en presencia de un indicador adecuado.

a) Expresa el resultado del análisis en porcentaje de hierro de la muestra.

b) Calcula el potencial de reducción dicromato/ion cromo(III) a 40°C en 1000 mL de disolución que tiene 0,122 g de ácido benzoico. Suponed que las concentraciones de ión dicromato e ión cromo(III) en la disolución son 1M.

Datos: pK_a (ácido benzoico) = 4,2 ; $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

E° (dicromato/ion cromo(III)) = 1,33V ; $M(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ u}$

(1,5 puntos)

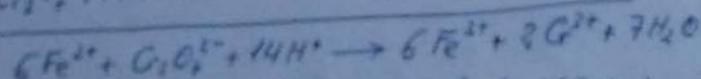
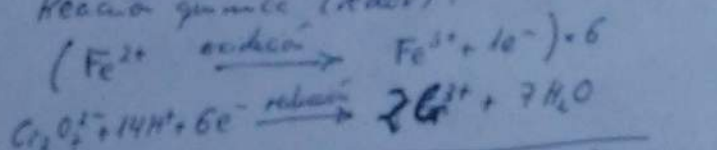
Solución: Faltan como datos las masas atómicas del potasio, del cromo y del hierro: $M(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ u}$; $M(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$.

$$a) n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \left(\frac{\text{moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ consumidos}}{\text{en el punto de equivalencia de la valoración}} \right) = V_{\text{eq}} \cdot [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

$V_{\text{eq}} = 35,0 = 0,0350 \text{ L}$ de disolución patrón de dicromato consumidos en la decromatometría

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{patrón K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{patrón K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \quad \text{donde}$$

Reacción química (redox):



$$\left(\frac{\text{moles totales de Fe}}{\text{en la muestra}} \right) = \left(\frac{\text{moles de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ consumidos en la valoración}}{\text{estequiometría de la reacción}} \right) \cdot 6 \frac{\text{moles Fe}^{2+}}{\text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$m_{\text{Fe}} = 6 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \quad ; \quad m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} = 6 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{Fe}} = 6 \cdot V_{\text{eq}} [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] M_{\text{Fe}}$$

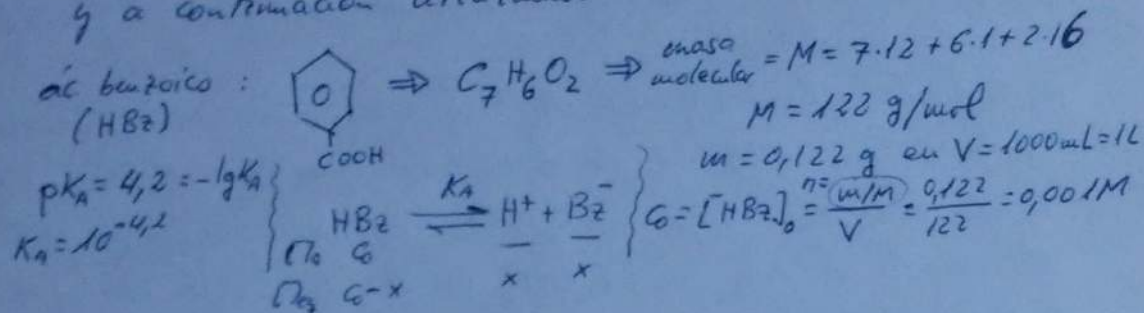
$$m_{\text{Fe}} = 6 \cdot \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{patrón K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \cdot m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 6 \cdot \frac{35,0 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{56 \text{ g/mol}}{294 \text{ g/mol}} \cdot 4,90 \text{ g}$$

$$m_{\text{Fe}} = 0,196 \text{ g} \quad ; \quad \% \text{Fe} = \frac{0,196 \text{ g}}{0,500 \text{ g}} \cdot 100 = 39,2\%$$

$m_{\text{muestra}} = 500 \text{ mg} = 0,500 \text{ g}$

(en mg)

b) Primeramente calculamos el pH debido al ácido benzoico y a continuación utilizamos la ecuación de Nernst:



$$K_A = \frac{[H^+][Bz^-]}{[HBz]} = \frac{x^2}{C_0 - x} \therefore x^2 + K_A x - K_A C_0 = 0$$

$$[H^+] = x = \frac{-K_A \pm \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_0}}{2} = \frac{-10^{-4,2} \pm \sqrt{10^{-8,4} + 4 \cdot 10^{-4,2} \cdot 10^{-3}}}{2} = 2,2161 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

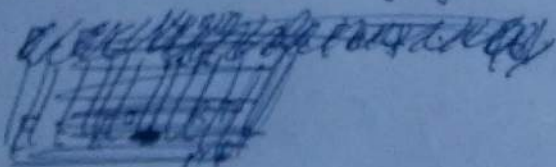
$$pH = -\log [H^+] = -\log 2,2161 \cdot 10^{-4} \therefore pH = 3,6544$$

Aplicamos la ecuación de Nernst a la semirreacción de reducción:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} ; [Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = 1 \text{ M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[H^+]^{14}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 14 \ln [H^+]$$



$$E^0 = 1,33 \text{ V} ; n = 6 \text{ mol de } e^-$$

$$R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} ; F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$T = 40 + 273,15 = 313,15 \text{ K}$$

$$E = 1,33 + \frac{8,3144 \cdot 313,15 \cdot 14}{6 \cdot 96500} \ln (2,2161 \cdot 10^{-4})$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 0,80 \text{ V}$$