

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- En la siguiente reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$, el N_2 está reaccionando a una velocidad de $0,3 M \cdot \text{min}^{-1}$.

- Calcula la velocidad a la que está desapareciendo el H_2 y la velocidad a la que se está formando el NH_3 . Con los datos de que se dispone, ¿puedes proponer valores adecuados para x e y en la expresión $v = [N_2]^x \cdot [H_2]^y$ o necesitaría alguna otra información?
- La constante de este equilibrio a 500 K es $0,9 M^{-2}$. Si en un recipiente de 2 L hay 1 mol de N_2 , 3 moles de H_2 y 1 mol de NH_3 . ¿Estará el sistema en equilibrio en esas condiciones?

Solución:

a) Si la velocidad de desaparición del N_2 es de $0,3 \frac{\text{moles}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1}$, y de la

estequiometría se deduce que por cada mol que desaparece de N_2 , desaparecen 3 moles de H_2 y se forman 2 moles de NH_3 , las velocidades de desaparición del H_2 y de formación del NH_3 , serán, respectivamente, 3 y 2 veces superior a la del N_2 . Es decir, de la definición de velocidad: $v = \frac{-d[N_2]}{dt} = \frac{-d[H_2]}{3 \cdot dt} = \frac{d[NH_3]}{2 \cdot dt}$

se deduce fácilmente que: $v_{\text{desaparición } N_2} = 3 \cdot v_{\text{desaparición } H_2} = 2 \cdot v_{\text{formación } NH_3}$, siendo sus velocidades:

$$v_{\text{desaparición } H_2} = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$v_{\text{formación } NH_3} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Con los datos de que se dispone nunca puede proponerse valores adecuados para x e y, ordenes de velocidad respecto de los reactivos N_2 e H_2 , pues al determinarse estos experimentalmente, se necesita conocer las concentraciones de los correspondientes reactivos. De esta forma, si la velocidad de reacción se duplica, triplica, etcétera, al duplicar, triplicar, etcétera, la concentración de N_2 manteniendo constante la concentración de H_2 , el valor de x es 1, y si al duplicar, triplicar, etcétera la concentración de H_2 dejando constante la de N_2 la velocidad se hace 2^2 , 3^2 , etcétera, el valor de y es 2.

b) Las concentraciones de las distintas sustancias en el supuesto equilibrio son:

$$[N_2] = \frac{1 \text{ mol } N_2}{2 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}; \quad [H_2] = \frac{3 \text{ moles } H_2}{2 \text{ L}} = 1,5 \text{ M}; \quad [NH_3] = \frac{1 \text{ mol } NH_3}{2 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}.$$

Determinando el cociente de reacción llevando las concentraciones a la expresión de la constante de equilibrio, se conoce si el sistema está o no en equilibrio comparando el valor obtenido con el de K_c . Si los valores coinciden el sistema está en equilibrio, y si Q_c es distinto de K_c el sistema no se encuentra en equilibrio y evolucionará en uno u otro sentido para alcanzarlo.

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{0,5^2 M^2}{0,5 M \cdot 1,5^3 M^3} = 0,148 M^{-2}, \text{ que por ser inferior al de } K_c, 0,9 M^{-2}, \text{ indica}$$

que el sistema no se encuentra en equilibrio, debiendo consumirse reactivos para formar más producto de reacción para alcanzar el equilibrio, es decir, el sistema evoluciona hacia la derecha.

PROBLEMA 1.- Una muestra, que es una mezcla de NaBr y KBr, y que pesa 0,56 g se trata con una disolución acuosa de nitrato de plata. De este modo, todo el bromo presente en la muestra precipita en forma de AgBr, obteniéndose 0,97 g de este último compuesto.

- Calcula la fracción de KBr presente en la muestra original.
- ¿Cuál es el volumen de disolución 1 M de nitrato de plata que se necesita para precipitar todo el bromo presente en la muestra?

DATOS: $A_r(K) = 39 \text{ u}$; $A_r(Na) = 23 \text{ u}$; $A_r(Ag) = 107,8 \text{ u}$; $A_r(Br) = 80 \text{ u}$; $A_r(N) = 14 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{NaBr}) = 103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{KBr}) = 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{AgBr}) = 187,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Las reacciones que tienen lugar entre los yoduros y el nitrato de plata son:



Llamando "x" a los gramos de bromuro de sodio en la mezcla, e "y" a los de bromuro de potasio, los gramos de bromuro de plata que se obtienen en función de "x" e "y" son:

$$x \text{ g NaBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NaBr}}{103 \text{ g NaBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgBr}}{1 \text{ mol NaBr}} \cdot \frac{187,8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 1,823 \cdot x \text{ g AgBr};$$

$$y \text{ g KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119 \text{ g KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgBr}}{1 \text{ mol KBr}} \cdot \frac{187,8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 1,578 \cdot y \text{ g AgBr}.$$

Como las masas de bromuro de plata que se obtienen son 0,97 g, y la mezcla de bromuros de sodio y potasio 0,56 g, se establece un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas para calcular el valor de "x" e "y":

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 0,65 \\ 1,823 \cdot x + 1,578 \cdot y = 0,97 \end{array} \right\} \text{ Para resolver el sistema puede emplearse cualquier método, por ejemplo, el de sustitución, para lo que se despeja x en la primera ecuación y se sustituye su valor en la segunda, resultando:}$$

$$x = 0,56 - y \Rightarrow 1,823 \cdot (0,56 - y) + 1,578 \cdot y = 0,97 \Rightarrow 1,02 - 1,823 \cdot y + 1,578 \cdot y = 0,97 \Rightarrow$$

$$0,245 \cdot y = 0,05 \Rightarrow y = \frac{0,05}{0,245} = 0,204 \text{ g de KBr, resultando para x el valor: } x = 0,56 - 0,204 = 0,356 \text{ g}$$

de NaBr.

La fracción de cada yoduro en la mezcla es:

$$\text{KBr} = \frac{0,204}{0,56} = \frac{4}{11}.$$

b) Los moles de nitrato de plata que se consumen en las reacciones anteriores, teniendo presente que las reacciones transcurren mol a mol son:

$$0,356 \text{ g NaBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NaBr}}{103 \text{ g NaBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol NaBr}} = 0,00346 \text{ moles de AgNO}_3,$$

$$0,204 \text{ g KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119 \text{ g KBr}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol KBr}} = 0,0017 \text{ moles de AgNO}_3, \text{ siendo } 0,00346 + 0,0017 = 0,00516$$

los moles totales de nitrato de plata consumidos, y por ser la molaridad de una disolución los moles contenidos en un volumen de disolución de un litro, es decir, $M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$, despejando el

$$\text{volumen de disolución se obtiene su valor: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,00516 \text{ moles}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,00516 \text{ L} = 5,16 \text{ mL}.$$

$$\text{Resultado: a) KBr} = \frac{4}{11}; \text{ b) V (AgNO}_3) = 5,16 \text{ mL}.$$

CUESTIÓN 4.- Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:

- | | |
|--|---------------------------|
| a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$; | f) Propanoato de etilo; |
| b) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; | g) 1-penten-3-ino; |
| c) PCl_3 ; | h) Peróxido de litio; |
| d) K_2S ; | i) sulfito de cobre (I); |
| e) NaHCO_3 ; | j) Hidróxido de magnesio. |

Solución:

- a) Etilmetiléter; b) 1,3-hexadieno; c) Tricloruro de fósforo; d) sulfuro de potasio;
 e) Hidrógenocarbonato de sodio; f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; g) $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CHCH}_3$;
 h) Li_2O_2 ; i) Cu_2SO_3 ; j) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Indica de forma razonada dónde habrá mayor número de átomos de oxígeno: en 20 g de hidróxido de sodio o en 5,6 L de oxígeno gas medidos a una temperatura de 0 °C y 2 atm de presión.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Primero se determinan los moles de hidróxido de sodio y después, si cada mol de hidróxido de sodio contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ unidades formulars (moléculas), se determinan las unidades correspondientes a los moles calculados y, finalmente, se opera con la relación número de átomos de oxígeno por unidad formular, para obtener el número total de átomos de oxígeno en los 20 g de hidróxido de sodio.

$$20 \text{ g NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ átomo O}}{1 \text{ molécula NaOH}} = 3,0115 \cdot 10^{23} \text{ átomos O.}$$

Se determinan los moles de O_2 contenidos en los 5,6 L a 0°C y 2 atm, y luego se opera igual que en el apartado anterior, es decir, si cada mol de O_2 contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas, se determinan las moléculas correspondientes a los moles obtenidos, y luego se calculan los átomos de oxígenos que hay en las moléculas obtenidas multiplicándolas por la relación átomos O-molécula.

$$n(\text{O}_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 5,6 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,5 \text{ moles O}_2.$$

$$0,5 \text{ moles O}_2 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{2 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula O}_2} = 6,23 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O.}$$

De los valores obtenidos en ambos casos se demuestra que en los 5,6 L de O_2 a 0°C y 2 atm, hay más átomos de O que en los 20 g de NaOH.

Resultado: En los 5,6 L O_2 .

CUESTIÓN 1.- Escribe la reacción correspondiente al proceso químico que tiene lugar al disolver en agua cada una de las siguientes sustancias: nitrato de sodio, cianuro de potasio, bromuro de litio, cloruro de amonio y acetato de sodio. Indica si el pH de cada una de las disoluciones acuosas anteriores será ácido, básico o neutro.

DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 4 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{ac. Acético}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

Todas las sales se encuentran disociadas en disolución acuosa, produciendo los correspondientes ácido y base conjugados de mediana fortaleza, cationes y aniones, que sufren hidrólisis provocando un aumento de las concentraciones de los iones H_3O^+ o OH^- , responsables de la acidez o basicidad de las respectivas disoluciones.

$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, que debido a su extrema debilidad no se hidrolizan, por lo que el pH de la disolución es 7, ya que la concentración de iones H_3O^+ e iones OH^- , corresponden a la autodisociación del agua. La disolución es neutra.

$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-$, y de estos iones, sólo el CN^- , base relativamente fuerte, sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, por lo que puede afirmarse que el incremento de la concentración de iones OH^- en la disolución, hace que su pH sea superior a 7, siendo, por ello, la disolución básica.

$\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$, que por tratarse de ácido y base conjugados de extrema debilidad no sufren hidrólisis, y por ser las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- las correspondientes a la autoionización del agua, el pH de la disolución es 7 y por ello neutra.

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+$, y de estos iones, sólo el NH_4^+ , ácido relativamente fuerte, sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, y el incremento de concentración del ión H_3O^+ en la disolución, hace que el pH de la misma sea inferior a 7, es decir, la disolución es ácida.

$\text{NaCH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-$, y este ión acetato, base conjugada de fuerza media, es el único que sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y el aumento de la concentración que se produce del ión OH^- en la disolución, hace que la disolución sea básica por ser el pH superior a 7.

PROBLEMA 3.- a) Determina la cantidad de electricidad necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 1 L de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III).

b) Calcula el volumen de cloro, medido a 740 mm Hg de presión y a una temperatura de 25°C , que se desprenderá en el ánodo.

DATOS: $1 \text{ F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Au}) = 197 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{AuCl}_3) = 303,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{Au}) = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) En 1 L de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III) hay 0,1 moles de AuCl_3 , siendo los gramos de oro disueltos: $0,1 \text{ mol AuCl}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol átomos Au}}{1 \text{ mol AuCl}_3} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol átomos Au}} = 19,7 \text{ g Au}$.

La reacción iónica que se produce en el cátodo es: $\text{A}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$, en la que intervienen 3 electrones por ión reducido.

Aplicando las leyes de Faraday se tiene la expresión de la que sustituyendo las variables por sus valores, despejando la cantidad de electricidad y operando, sale para Q el valor:

$$m = \frac{M(\text{Au}) \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M(\text{Au})} = \frac{19,7 \text{ g} \cdot 3 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 28950 \text{ C}.$$

b) La reacción iónica que se produce en el ánodo es: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$, en la que intervienen 2 electrones por cada 2 iones oxidados.

Aplicando las leyes de Faraday se obtiene la expresión de la que se calculan los gramos de Cl_2 que se desprenden en el ánodo, utilizando la cantidad de electricidad obtenida en el apartado anterior:

$$m = \frac{M(\text{Cl}_2) \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 28950 \text{ C}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10,65 \text{ g Cl}_2$$

Llevando estos gramos a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen y operando, se tiene:

$$P \cdot V = \frac{g \cdot R \cdot T}{M(\text{Cl}_2)} \Rightarrow V = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot M(\text{Cl}_2)} = \frac{10,65 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,76 \text{ L}.$$

Si en el cátodo se reduce todo el oro existente en la disolución, es lógico suponer que también se reduce todo el cloro en el ánodo, por lo que operando igual que en la primera parte del apartado a), puede obtenerse los moles de Cl_2 en la disolución y de ellos el volumen que ocupan:

$$0,1 \text{ mol AuCl}_3 \cdot \frac{3 \text{ moles átomos Cl}}{1 \text{ mol AuCl}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ moles átomos Cl}} \cdot \frac{71 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 10,65 \text{ g Cl}_2.$$

Como los gramos de Cl_2 son los mismos que los obtenidos en el apartado b) utilizando las leyes de Faraday, el volumen que ocupan es también el mismo que el obtenido en dicho apartado.

Resultado: a) Q = 28950 C; b) V (Cl_2) = 3,76 L.