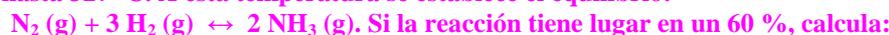


OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un matraz de 2 L se introducen 2 moles de N_2 y 6 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta $327^\circ C$. A esta temperatura se establece el equilibrio:

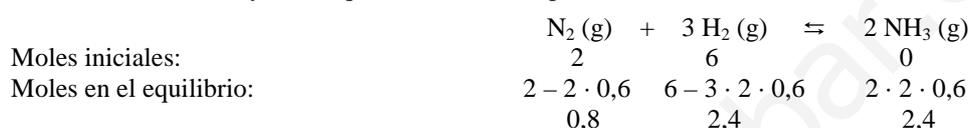


- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p para ese equilibrio.
- ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifica la respuesta.

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

Solución:

a) Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2 reaccionan 0,6 moles, de H_2 reaccionan $3 \cdot 0,6$ moles y se forman $2 \cdot 0,6$ moles de NH_3 , luego si se parte de doble número de moles de N_2 y de H_2 , los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:



que al encontrarse en un recipiente de 2 L de capacidad, sus concentraciones son:

$$[N_2] = \frac{0,8 \text{ moles}}{2 L} = 0,4 M; \quad [H_2] = \frac{2,4 \text{ moles}}{2 L} = 1,2 M; \quad [NH_3] = \frac{2,4 \text{ moles}}{2 L} = 1,2 M.$$

b) Sustituyendo los valores de las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c \text{ se obtiene su valor: } K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{1,2^2 M^2}{0,4 M \cdot 1,2^3 M^3} = 2,08 M^{-2}.$$

De la relación existente entre K_c y K_p se obtiene el valor de ésta:

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$, resulta que el valor de K_p es:

$$K_p = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2} = \frac{2,08 \text{ moles}^{-2} \cdot L^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 600 K)^2} = 8,59 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}.$$

c) Al elevar la presión se reduce el volumen a la mitad y aumenta la concentración molar de los gases, es decir, crece el número de moléculas por unidad de volumen, a lo que el equilibrio responde haciendo reaccionar moléculas de reactivos, N_2 e H_2 , para producir moléculas de productos, NH_3 , para disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. Luego, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

Resultado: a) $[N_2] = 0,4 M$; $[H_2] = 1,2 M$; $[NH_3] = 1,2 M$; b) $K_c = 2,08$; $K_p = 8,59 \cdot 10^{-4}$.

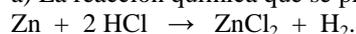
PROBLEMA 2.- Para determinar la riqueza de una partida de cinc se tomaron 50 g de una muestra homogénea y se trataron con ácido clorhídrico del 3 % en peso y densidad $1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, consumiéndose 126 mL de ácido. La reacción produce cloruro de cinc e hidrógeno.

- Escribe la reacción química ajustada.
- Calcula la molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.
- Calcula el porcentaje de cinc en la muestra.

DATOS: $A_r(Zn) = 65,4 \text{ u}$; $A_r(Cl) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción química que se produce al tratar cinc con ácido clorhídrico es:



b) La concentración molar de 1 L de disolución acuosa de ácido clorhídrico es:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 L disolución} \cdot \frac{3 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,97 M.$$

c) Los moles de ácido que se consumen son:
 $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,97 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,126 \text{ L} = 0,122 \text{ moles}$, y al ser la estequiometría de la reacción 1 a 2, es decir, por cada mol de Zn se consumen 2 moles de HCl, ello indica que para consumir los 0,122 moles de ácido se necesitan $\frac{0,122}{2} = 0,061$ moles de cinc, a los que corresponde la masa:

$$0,061 \text{ moles Zn} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 3,99 \text{ g Zn.}$$

$$\text{La riqueza de la muestra es: riqueza} = \frac{3,99}{50} \cdot 100 = 7,98 \text{ \%}.$$

Resultado: b) [HCl] = 0,97 M; b) 7,98 %.

CUESTIÓN 3.- El p-cresol es un compuesto de masa molecular 108,1 que se utiliza como desinfectante y en la fabricación de herbicidas. Contiene únicamente C, H y O, y la combustión de una muestra de 0,3643 g de este compuesto produjo 1,0390 g de CO₂ y 0,2426 g de H₂O.

a) **Calcula su composición centesimal en masa.**

b) **Determina su fórmula empírica y molecular.**

DATOS: A_r(C) = 12; A_r(H) = 1 u; A_r(O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) En la combustión del compuesto todo el carbono pasa a CO₂, todo el hidrógeno a H₂O, y el oxígeno, junto al atmosférico, a CO₂ y H₂O. Las masas de carbono e hidrógeno se obtienen de los gramos de CO₂ y H₂O, y la de oxígeno, restando a la masa de compuesto la suma de las masas de carbono e hidrógeno obtenidas.

Los gramos de carbono e hidrógeno se obtienen multiplicando las masas de CO₂ y H₂O, por las relaciones de equivalencia mol-gramos, número de moles de átomos-mol de moléculas de compuesto y gramos-mol:

$$1,039 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol átomos C}} = 0,28 \text{ g C};$$

$$0,2426 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles átomos H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol átomos H}} = 0,027 \text{ g H}.$$

Los gramos de oxígeno son: $0,3643 - 0,28 - 0,027 = 0,0573 \text{ g}$.

El tanto por ciento de cada elemento en el compuesto es: $\% \text{ C} = \frac{0,28 \text{ g}}{0,3643 \text{ g}} \cdot 100 = 76,82 \text{ \%}$;

$$\% \text{ H} = \frac{0,027 \text{ g}}{0,3643 \text{ g}} \cdot 100 = 7,4 \text{ \%}; \quad \% \text{ O} = \frac{0,0573 \text{ g}}{0,3643 \text{ g}} \cdot 100 = 15,73$$

b) Los moles de cada elemento, si son números enteros, son los subíndices de la fórmula del compuesto, y si son decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en entero:

$$\text{C: } 0,28 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,023 \text{ moles}; \quad \text{H: } 0,027 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,027 \text{ moles};$$

$$\text{O: } 0,0573 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,00358 \text{ moles. Dividiendo por el menor:}$$

$$\text{C: } \frac{0,023}{0,00358} \cong 7; \quad \text{H: } \frac{0,027}{0,00358} \cong 8; \quad \text{O: } \frac{0,00358}{0,00358} = 1.$$

La fórmula empírica del compuesto es: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.

b) La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(C_7H_8O) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M(C_2H_5O)_n = 108,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(C_7H_8O)_n] = n \cdot M(C_7H_8O) \Rightarrow n = \frac{M[(C_7H_8O)_n]}{M(C_7H_8O)} = \frac{108,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, C_7H_8O .

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Un vinagre comercial tiene una riqueza del 5 % en masa de ácido acético, $CH_3 - COOH$, y una densidad de $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Calcula:

- La molaridad de la disolución.
- El grado de ionización del ácido y el pH del vinagre.
- El volumen de KOH $0,5 \text{ M}$ necesario para neutralizar 20 mL del vinagre comercial.

DATOS: $A_r(C) = 12$; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(O) = 16$ u; $K_a(CH_3 - COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de disolución acuosa (vinagre) es:

$$1,0 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{5 \text{ g } CH_3COOH}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3COOH}{60 \text{ g } CH_3COOH} = 0,83 \text{ M}.$$

b) Llamando α al grado de disociación del ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio son:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
 Concentración en el equilibrio: $0,83 \cdot (1 - \alpha)$ $0,83 \cdot \alpha$ $0,83 \cdot \alpha$,

y llevando estos valores a la constante de equilibrio, despreciando α en el denominador frente a 1 y operando, se tiene para α el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,83^2 \cdot \alpha^2}{0,83 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,83}} = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

La concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 0,83 \cdot 4,65 \cdot 10^{-3} = 3,86 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, correspondiendo a la disolución el pH: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 3,86 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,86 = 3 - 0,59 = 2,41$.

c) La reacción que se produce es de neutralización en la que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base, según aparece en la ecuación química: $CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$.

Luego, determinando los moles de ácido en el volumen que se toma, se conocen los de base y de ellos y la definición de molaridad, el volumen de disolución básica a utilizar.

Moles de ácido: $n(C_2H_4O_2) = M \cdot V = 0,83 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0166 \text{ moles}$, que son los que hay que utilizar de base, los cuales se encuentran en el volumen de disolución:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0166 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0,0332 \text{ L} = 33,2 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $[C_2H_4O_2] = 0,83 \text{ M}$; b) $\text{pH} = 2,41$; c) $33,2 \text{ mL}$.

PROBLEMA 2.- El tratamiento de sulfuro de cinc con oxígeno produce la siguiente reacción:

$2 \text{ ZnS (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ ZnO (s)} + 2 \text{ SO}_2 \text{ (g)}$. Si las entalpías de formación de las diferentes especies son: $\Delta H_f^\circ [ZnS (s)] = -202,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [ZnO (s)] = -348,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [SO_2 (s)] = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 g de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?
- ¿Cuántos litros de dióxido de azufre, medidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión, se obtendrán?

DATOS: $A_r(S) = 32$; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(Zn) = 65,4$ u; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La entalpía de reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum a \cdot \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ = 2 \cdot \Delta H_{f, \text{ZnO}}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f, \text{SO}_2}^\circ - 2 \cdot \Delta H_{f, \text{ZnS}}^\circ;$$
$$\Delta H_r^\circ = -696,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 593,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 405,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -884,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Los moles de ZnS que reaccionan son: $n(\text{ZnS}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{17 \text{ g}}{97,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,17 \text{ moles}$, y

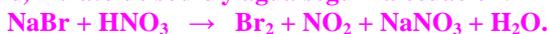
$$\text{la energía que se desprende es: } 0,17 \text{ moles} \cdot \frac{-884,4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = -75,17 \text{ kJ}.$$

b) Al ser la estequiometría 2 a 2, es decir, 2 moles de ZnS producen 2 moles de SO₂, los 0,17 moles de ZnS producirán 0,17 moles de SO₂, que ocuparán en las condiciones dadas el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,17 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 4,15 \text{ L}.$$

Resultado: a) -75,17 kJ; b) 4,15 L.

PROBLEMA 3.- El bromuro de sodio reacciona con ácido nítrico, produciendo bromo, dióxido de nitrógeno, nitrato de sodio y agua según la ecuación:



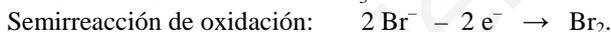
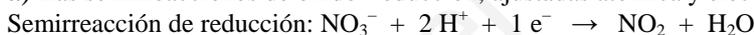
a) **Ajusta por el método del ión-electrón la reacción de oxidación-reducción en su forma iónica y molecular e indica qué especie actúa como agente oxidante y cuál como agente reductor.**

b) **Calcula la masa de bromo que se obtiene cuando 5,0 g de bromuro de sodio se tratan con 2,5 g de ácido nítrico.**

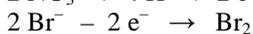
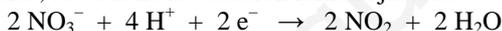
DATOS: A_r (Br) = 79,9; A_r (Na) = 23 u; A_r (N) = 14 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

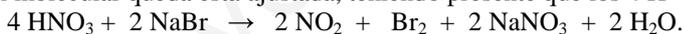
a) Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



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



$2 \text{NO}_3^- + 2 \text{Br}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada, teniendo presente que los 4 H⁺ corresponden al HNO₃:



La especie que actúa como oxidante, reduciéndose ella es el HNO₃ que pasa a NO₂, y la especie que actúa como reductor, oxidándose, es el NaBr que produce Br₂.

b) Los moles de NaBr son: $n(\text{NaBr}) = \frac{5 \text{ g}}{102,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,048 \text{ moles}$, y los de HNO₃ son:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{2,5 \text{ g}}{63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04 \text{ moles}.$$

Al ser la estequiometría 4 a 2, se deduce que el ácido nítrico es el reactivo limitante, consumiéndose todo él y de bromuro sódico la mitad, 0,02 moles, a los que corresponden la masa:

$$0,02 \text{ moles NaBr} \cdot \frac{102,9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,058 \text{ g NaBr}.$$

Resultado: b) 2,058 g.