

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dada la reacción: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

a) Nombra los reactivos y los productos de la reacción.

b) Utilizando el método del ión electrón escribe y ajusta las semiecuaciones de oxidación y de reducción.

c) Escribe las ecuaciones iónica y molecular ajustadas.

d) ¿Qué volumen de HNO_3 del 30% (p/p) y densidad 1,18 g/mL se necesita para que reaccionen completamente 12,70 g de Cu?

DATOS: $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14,0 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$.

Solución:

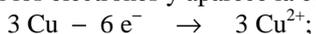
a) Las especies que aparecen en la reacción como reactivos y como productos de reacción son: cobre, ácido nítrico, óxido de nitrógeno (II), nitrato de cobre (II) y agua.

b) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar en la reacción de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación +2: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción en la que el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico pasa de +6 en el HNO_3 a +2 en el NO: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

c) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones y aparece la ecuación iónica ajustada:



$$3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}.$$
 Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, y llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

d) La disolución de partida del ácido nítrico tiene una concentración molar:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{53 \text{ g HNO}_3} = 6,68 \text{ M}.$$

Los moles de cobre que reaccionan son:

$$n(\text{Cu}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{12,70 \text{ g}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles}.$$

Como la estequiometría de la reacción indica que 3 moles de Cu reaccionan con 8 moles de HNO_3 , los 0,2 moles de cobre necesitan para reaccionar: $0,2 \text{ moles Cu} \cdot \frac{8 \text{ moles HNO}_3}{3 \text{ moles Cu}} = 0,53 \text{ moles de HNO}_3$,

que se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} \Rightarrow V = \frac{0,53 \text{ moles}}{6,68 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0794 \text{ L} = 79,4 \text{ mL de HNO}_3.$$

Resultado: d) $V = 79,4 \text{ mL HNO}_3$.

PROBLEMA 2.- Por deshidrogenación del metilciclohexano (C_7H_{14}) a 700 K se obtiene tolueno (C_7H_8), de acuerdo con el equilibrio $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_8(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$; $\text{H}\Delta > 0$. En un recipiente de 1 litro, inicialmente vacío, se introducen 0,6 moles de metilciclohexano y se calientan a 700 K, de forma que, establecido el equilibrio, hay 0,45 moles de H_2 en la mezcla gaseosa. Calcula:

a) La constante K_p a dicha temperatura.

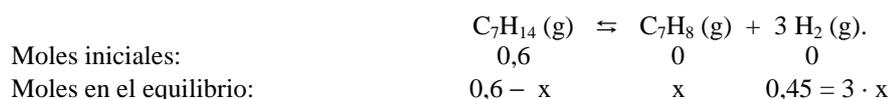
b) El grado de disociación del metilciclohexano.

c) ¿Qué efecto tendrá sobre la fracción molar del tolueno en la mezcla un aumento de la temperatura? ¿Y la adición de un catalizador adecuado? Razona las respuestas.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol}$.

Solución:

a) Llamando “x” a los moles que se descomponen de C_7H_{14} , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



De los moles de hidrógeno en el equilibrio se determina el valor de x: $x = \frac{0,45}{3} = 0,15$ moles,

siendo los moles en el equilibrio de las demás especies: $C_7H_{14} = 0,45$ moles y $C_7H_8 = 0,15$ moles.

Llevando los moles de cada gas en el equilibrio a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{C_7H_{14}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,45 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 700 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 25,83 \text{ atm.}$$

$$P_{C_7H_8} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 700 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 8,61 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,45 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 700 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 25,83 \text{ atm.}$$

Llevando estos valores de presión a la constante de equilibrio K_p y operando se tiene su valor:

$$K_p = \frac{P_{C_7H_8} \cdot P_{H_2}^3}{P_{C_7H_{14}}} = \frac{8,61 \text{ atm} \cdot 25,83^3 \text{ atm}^3}{25,83 \text{ atm}} = 5,74 \cdot 10^3 \text{ atm}^3.$$

b) El grado de ionización, en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre los moles de reactivo ionizados y los iniciales: $\alpha = \frac{0,15 \text{ moles}}{0,6 \text{ moles}} \cdot 100 = 25 \%$.

c) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de tolueno, incrementándose, por tanto, su fracción molar.

La adición de un catalizador no provoca desplazamiento alguno en el equilibrio de la reacción, pues al actuar dicho catalizador sólo sobre la energía de activación de la reacción, lo que hace es provocar un aumento de las velocidades de reacción directa e inversa y hacer que se alcance antes el equilibrio.

Resultado: a) $K_p = 5,74 \cdot 10^3 \text{ atm}^3$; b) $\alpha = 75 \%$; c) Crece y no altera el equilibrio.

CUESTIÓN 2.- Se dispone de disoluciones acuosas de igual concentración de las siguientes sales: NaCl y NH_4Cl . ¿Cuál de ellas tendrá mayor pH? Justifica la respuesta escribiendo las correspondientes reacciones de equilibrio.

DATO: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

La sal, NaCl, completamente dissociada y formada por el catión y anión, Na^+ y Cl^- , de una base y ácido muy fuertes, NaOH y ácido HCl, son el ácido y base conjugados extremadamente débiles, por lo que no sufren hidrólisis y su es disolución neutra al ser la concentración de los iones OH^- y H_3O^+ las que corresponden al equilibrio iónico del agua: $NaNO_3 + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^- + H_3O^+ + OH^-$.

La sal, NH_4Cl , completamente dissociada esta formada por una base débil, NH_3 , y un ácido fuerte, HCL. El anión Cl^- , base conjugada muy débil no sufre hidrólisis, mientras que el catión NH_4^+ , ácido conjugado fuerte sufre hidrólisis, como aparece en el equilibrio:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, aumentando la concentración de iones H_3O^+ y, por ello, un descenso del pH de la disolución inferior a 7, siendo la disolución de la sal NaCl la de mayor pH.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se dispone de dos muestras de 100 mL de dos disoluciones distintas, una 0,1 M en HNO₃ y otra 0,5 M en KOH.

a) Calcula el pH de cada disolución.

b) ¿Qué reacción tendrá lugar al mezclarlas? Escribe la correspondiente ecuación química.

c) ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de la mezcla? Supón volúmenes aditivos.

Solución:

a) Al ser el HCl un ácido muy fuerte se encuentra totalmente disociado, siendo la concentración de los iones H₃O⁺ la de la disolución, es decir, [H₃O⁺] = 0,5 M, por lo que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-1} = 1 - \log 5 = 1 - 0,7 = 0,3.$$

El NaOH es una base muy fuerte que se encuentra totalmente disociada en disolución acuosa, siendo la concentración de los iones hidróxido, OH⁻, la de la disolución, es decir, [OH⁻] = 0,1 M.

El pOH es: pOH = -log [OH⁻] = -log 0,1 = 1, y como pH + pOH = 14, resulta para el pH de la disolución: pH = 14 - 1 = 13.

b) Al mezclar un ácido y una base la reacción que tiene lugar es una neutralización, siendo su ecuación: KOH + HNO₃ → KNO₃ + H₂O.

c) La estequiometría de la reacción de neutralización es 1 a 1, es decir, reaccionan un mol de ácido con un mol de base para que la neutralización sea completa, y si no lo es se debe a que hay un exceso de ácido o de base. Esto se conoce hallando los moles de cada una de las especies disueltas en cada disolución, y la que presente un mayor valor es la que se encuentra en exceso, siendo la responsable del pH de la disolución mezcla.

$$\text{Moles ácido: } n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,01 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles base: } n(\text{KOH}) = M' \cdot V' = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,05 \text{ moles.}$$

En la mezcla sobran 0,05 - 0,01 = 0,04 moles de base que es la sustancia que se encuentran en exceso en los 200 mL de la nueva disolución, siendo su concentración la de los iones hidróxidos:

$$[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,200 \text{ L}} = 0,2 \text{ M, por lo que, el pOH de la nueva disolución es:}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,2 = 0,698, \text{ y como pH} + \text{pOH} = 14, \text{ el pH de la nueva disolución es:}$$

$$\text{pH} = 14 - 0,698 = 13,302.$$

Resultado: a) pH = 13; c) pH = 13,3.

PROBLEMA 2.- El KMnO₄ reacciona con el KClO en medio ácido H₂SO₄ dando MnSO₄ y KClO₃, entre otros productos.

a) Identifica y nombra el oxidante y el reductor.

b) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón y escribe la ecuación iónica.

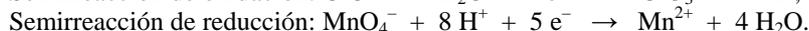
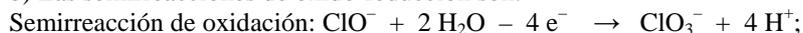
c) Escribe la ecuación molecular ajustada.

d) ¿Qué volumen de una disolución 0,05 M de KMnO₄ será necesario para consumir 70 mL de disolución 0,02 M de KClO?

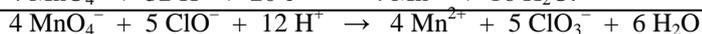
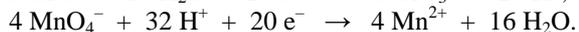
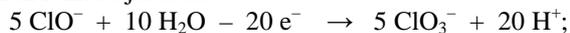
Solución:

El manganeso del permanganato de número de oxidación + 7, se reduce a +2 en el sulfato de manganeso (II), lo que indica que se ha reducido por la acción del oxidante monoxoclorito de potasio, que es la especie reductora. Al mismo tiempo, el cloro del monoxoclorato de potasio tiene un número de oxidación + 1, y se oxida a + 7 en el trioxoclorato de potasio, lo que pone de manifiesto que se ha oxidado por la acción del reductor permanganato de potasio, que es la especie oxidante.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando las semirreacciones de oxidación por 5 y la de reducción por 4 y se suman, queda la ecuación iónica ajustada:



c) Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, aparece esta ajustada teniendo presente que los protones corresponden a 6 moles de H_2SO_4 :



d) La estequiometría del permanganato y monoxoclorato es 4 a 5, es decir, 4 moles del primero reaccionan con 5 moles del segundo para que la reacción sea completa. Para determinar el volumen de la disolución de permanganato que se utiliza, se determinan los moles de monoxoclorato en el volumen de disolución utilizado y de ellos los de permanganato, a partir de los cuáles se halla el volumen que se pide:

moles de $\text{KClO}_3 = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,070 \text{ L} = 0,0014 \text{ moles}$, siendo necesarios para su reacción con el KMnO_4 los moles: $0,0014 \text{ moles KClO} \cdot \frac{4 \text{ moles KMnO}_4}{5 \text{ moles KClO}} = 0,00112 \text{ moles KMnO}_4$, que

se encuentran disueltos en el volumen: $V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,00112 \text{ moles}}{0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,050 \text{ L} = 50 \text{ mL}$.

Resultado: d) V = 50 mL KMnO_4 .

CUESTIÓN 1.- Justifica la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) El radio del átomo de carbono ($Z = 6$) es mayor que el del átomo de neón ($Z = 10$).
- b) Toda molécula con enlaces polares es polar.
- c) El enlace en la molécula de etino puede explicarse suponiendo una hibridación sp^2 a los átomos de carbono.
- d) El ácido 2,3-dihidroxitbutanoico presenta dos parejas de enantiómeros.

Solución:

e) El radio de los átomos disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha. Ello se debe a que al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en el período) en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador, lo que provoca una contracción de su volumen y, por ello, una disminución del radio atómico.

Por encontrarse el carbono y el neón en el mismo período, el 2º, es el carbono el que presenta un mayor radio atómico al encontrarse más a la izquierda en el período, luego la afirmación es cierta.

b) Esta afirmación es falsa, pues la polaridad de las moléculas se debe a que posean un momento dipolar resultante, lo cuál depende de su geometría. En efecto, en la molécula lineal CO_2 con dos enlaces covalentes polarizados y de sentidos opuestos (con polo positivo en el carbono y negativo en el oxígeno), la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace es cero y, por ello, la molécula es apolar.

c) Falsa. En la molécula de etino, los átomos de carbonos utilizan uno de sus dos orbital híbrido sp para unirse entre sí mediante un enlace σ , mientras que el otro lo emplea para unirse a un átomo de hidrógeno. Los dos orbitales $2p$ de cada átomo de carbono se utilizan para formar entre ellos dos enlaces π . De esta forma aparece un enlace triple entre dos átomos de carbono contiguos.

d) El compuesto es $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-COOH}$ y en él se aprecian dos átomos carbonos, el 2 y 3, asimétricos o quirales, es decir, se unen a cuatro sustituyentes distintos, lo que pone de manifiesto que cada uno de carbonos presenta isomería óptica y, por ello, dos parejas de isómeros o enantiómeros.