

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En la etiqueta de una botella de H_2SO_4 figura una densidad de $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y una pureza del 96,0 %. Calcula:

- La molaridad y la fracción molar del H_2SO_4 en la disolución.
- El volumen de $NaOH$ 2,0 M necesario para neutralizar 10 cm^3 de ese ácido.

Solución:

a) La molaridad de 1 L de disolución es:

$$1,84 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{96,0 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 18,02 \text{ M.}$$

Para calcular la fracción molar del ácido sulfúrico en la disolución hay que determinar los moles de ácido y agua contenidos en 1 L de la misma. Los moles de ácido en 1 L de disolución son 18,02, y para determinar los moles de agua hay que obtener los gramos y pasarlos a moles. Para ello, se calculan los gramos del litro de disolución, los gramos de ácido sulfúrico, se restan y los gramos de agua que se obtienen se pasan a moles, y con los moles de ácido y agua se obtiene la fracción molar del ácido.

$$g(\text{disol}) = d \cdot V = 1.840 \text{ g}; \quad g(H_2SO_4) = d \cdot V \cdot \%(\text{pure}) = 1,84 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 1.000 \text{ mL} \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g}} = 1.776,4 \text{ g};$$

$$g(\text{agua}) = 1.840 - 1.776,4 = 73,6 \text{ g}; \quad \text{moles}(H_2O) = 73,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 4,1.$$

Luego, la fracción molar del ácido es el cociente entre sus moles y los moles totales:

$$X_{(H_2SO_4)} = \frac{18,02 \text{ moles}}{(18,02 + 4,1) \text{ moles}} = 0,81.$$

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización ajustada es:

$2 NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2 H_2O$, en la que se observa que la estequiometría es 2 a 1, es decir, dos moles de base reaccionan con un mol de ácido, por lo que, determinando los moles de ácido contenidos en los 10 mL, el doble son los que se necesitan de base y, a partir de aquí se halla el volumen de la disolución básica necesaria para la neutralización del ácido.

Moles (H_2SO_4) = $M \cdot V = 18,02 \text{ moles} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,18 \text{ moles}$, necesiéndose 0,36 moles de base para su neutralización, los cuáles se encuentran contenidos en el volumen:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,36 \text{ moles}}{2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,18 \text{ L} = 180 \text{ mL de disolución.}$$

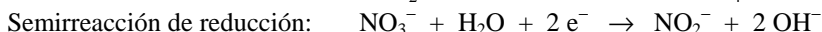
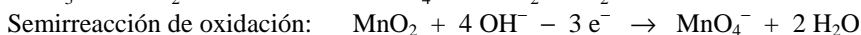
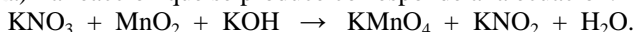
Resultado: a) 18,02 M; $X_{(H_2SO_4)} = 0,81$; b) $V = 180 \text{ mL}$.

CUESTIÓN 2.- El nitrato de potasio (KNO_3) reacciona con el dióxido de manganeso (MnO_2) e hidróxido de potasio (KOH) para producir nitrito de potasio (KNO_2), permanganato de potasio y agua.

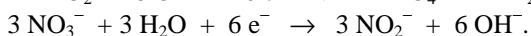
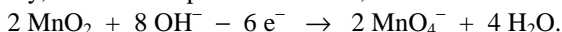
- Ajusta la reacción en medio básico por el método del ión electrón.
- Calcula los gramos de nitrato de potasio necesarios para obtener 100 g de permanganato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 75 %.

Solución:

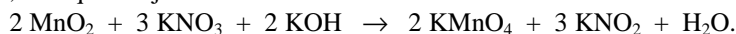
a) La reacción que se produce corresponde a la ecuación:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 3 se igualan los electrones y, sumándolas para eliminarlos, se tiene la reacción iónica ajustada:



$2 MnO_2 + 3 NO_3^- + 2 OH^- \rightarrow 2 MnO_4^- + 3 NO_2^- + H_2O$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, ésta queda ajustada:



b) Los moles de permanganato que se obtienen son: $100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{158 \text{ g}} = 0,63 \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la reacción 3 a 2, es decir, 3 moles de nitrato de potasio producen 2 moles de permanganato, los moles de nitrato que deben utilizarse, si la reacción fuera completa, son $0,63 \cdot \frac{3}{2} = 0,945 \text{ moles}$, pero al ser el rendimiento de la reacción del 75 %, se necesitan utilizar más moles, cuya masa es: $0,63 \text{ moles KMnO}_4 \cdot \frac{3 \text{ moles KNO}_3}{2 \text{ moles KMnO}_4} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{101 \text{ g KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} = 127,26 \text{ g de KNO}_3$.

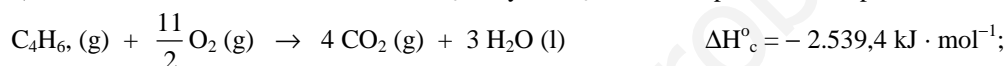
Resultado: a) 127,26 g.

PROBLEMA 2.- Las entalpías de combustión del 1,3-butadieno, C_4H_6 (g); hidrógeno, H_2 , (g) y butano, C_4H_{10} (g), son: $-2539,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-286,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-2879,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. En todos los casos el agua formada está en estado líquido.

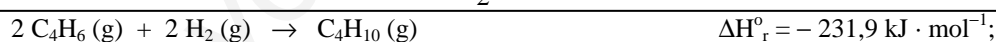
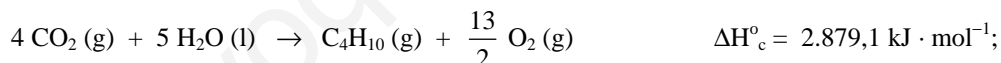
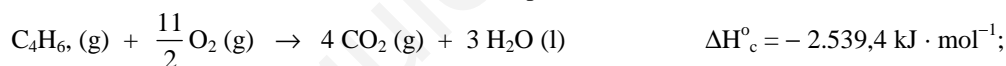
- a) Escribe las ecuaciones de esas reacciones de combustión.
 b) Calcula la energía de la siguiente reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

Solución:

a) Las reacciones de combustión del C_4H_6 , H_2 y C_4H_{10} con sus respectivas entalpías son:



b) Multiplicando la ecuación de combustión H por 2, incluida su entalpía, invirtiendo la ecuación de combustión del C_4H_{10} , cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de obtención del butano con el valor de su entalpía:



Resultado: b) $\Delta H_r^\circ = -231,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se preparan 100 mL de una disolución de amoníaco diluyendo con agua 2 mL de amoníaco del 30 % en masa y densidad $0,894 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Calcula:

- a) La concentración molar de la disolución diluida.
 b) El pH de esta disolución.

DATOS: $K_b (\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

$$M (\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La disolución de partida de amoníaco tiene una concentración molar:

$$0,894 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{L \text{ disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 15,78 \text{ M}.$$

Los moles contenidos en 2 mL de esta disolución son:

$$n (\text{NH}_3) = M \cdot V = 15,78 \text{ moles} \cdot 0,002 \text{ L} = 0,0316 \text{ moles}, \text{ que al diluirlos hasta } 100 \text{ mL}$$

$$\text{forma una disolución de concentración: } M = \frac{n (\text{moles})}{V (\text{L})} = \frac{0,0316 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,316 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (\text{M}).$$

b) Para calcular el pH hay que conocer la concentración de iones OH⁻. Llamando “x” a la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:

$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Concentración en el equilibrio:	0,316 - x	x	x
---------------------------------	-----------	---	---

Que substituidas en la constante básica, K_b , del amoníaco, despreciando x en el denominador por ser muy inferior a 0,316, sale para el valor de x:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,316 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,316} = 2,38 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Esta concentración de iones OH⁻ permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma: pOH = -log [OH⁻] = -log 2,38 · 10⁻³ = 3 - log 2,38 = 3 - 0,38 = 2,62, y el pH: pH = 14 - pOH = 14 - 2,62 = 11,38.

Resultado: a) [NH₃] = 0,316 moles · L⁻¹; b) pH = 11,38.

PROBLEMA 2.- Dentro de un recipiente de 10 L de capacidad se hacen reaccionar 0,5 moles de H₂ (g) y 0,5 moles de I₂ (g) según la reacción: H₂ (g) + I₂ (g) ⇌ 2 HI (g). A 448 °C, la constante K_c del equilibrio es 50. Calcula:

- El valor de K_p a esa temperatura.
- Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio.
- Si se parte inicialmente de 0,25 moles de H₂ (g) y 0,25 moles de I₂ (g) y 4 moles de HI (g), ¿cuántos moles de I₂ habrá ahora en el equilibrio a la misma temperatura.

Solución:

a) De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: Δn = 2 - 2 = 0, se obtiene para K_p el valor: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c \cdot 1 = 50$.

b) Lo moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio son, suponiendo que de I₂ e H₂ reaccionan “x” moles:

	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
Moles iniciales:	0,5 0,5 0
Moles en el equilibrio:	0,5 - x 0,5 - x 2 · x

La concentración en el equilibrio de cada sustancia es:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{(0,5 - x) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,5 - x}{10} \text{ M}; \quad [\text{HI}] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,2 \cdot x \text{ M.}$$

Substituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \Rightarrow 50 = \frac{(0,2 \cdot x)^2 \text{ M}^2}{\frac{(0,5 - x)}{10} \cdot \frac{(0,5 - x)}{10} \text{ M}^2} \Rightarrow 50 \cdot (0,5 - x)^2 = 100 \cdot 0,4 \cdot x^2 \Rightarrow$$

$\Rightarrow 12,5 - 50 \cdot x + 50 \cdot x^2 = 40 \cdot x^2 \Rightarrow 10 \cdot x^2 - 50 \cdot x + 12,5 = 0$, que resuelta da dos valores para x; x_1 que se desprecia por ser mucho mayor que los moles de H₂ y I₂ introducidos, y $x_2 = 0,264$ moles, que es la solución correcta. Luego, los moles de yodo que quedan sin reaccionar son: 0,5 - 0,264 = 0,236 moles.

c) En estas condiciones el yoduro de hidrógeno se descompone para producir hidrógeno y yodo, según el equilibrio antes expuesto. Llamando x a los moles de HI que se descomponen, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:

	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
Moles iniciales:	0,25 0,25 4
Moles en el equilibrio:	0,25 + x 0,5 + x 4 - 2 · x

La concentración en el equilibrio de cada sustancia es:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{(0,25 + x) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,25 + x}{10} \text{ M}; \quad [\text{HI}] = \frac{4 - 2 \cdot x \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{2 - x}{5} \text{ M.}$$

Substituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow 50 = \frac{\frac{(2-x)^2}{25} M^2}{\frac{(0,25-x)}{10} \cdot \frac{(0,25-x)}{10} M^2} \Rightarrow 50 \cdot (0,25-x)^2 = 4 \cdot (2-x)^2 \Rightarrow$$

$\Rightarrow 3,125 - 25 \cdot x + 50 \cdot x^2 = 4 \cdot x^2 - 16 \cdot x + 16 \Rightarrow 46 \cdot x^2 - 9 \cdot x + 25 = 0$, que resuelta da dos valores para x ; x_1 que se desprecia por ser negativo, y $x_2 = 0,636$ moles, que es la solución correcta. Luego, los moles de yodo que aparecen ahora en el equilibrio son: $0,25 + 0,636 = 0,886$ moles.

Resultado: a) $K_p = 50$; b) 0,236 moles; c) 0,886 moles.

CUESTIÓN 3.- La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según la reacción: $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$; $\Delta H^\circ = 129 \text{ kJ}$. Contesta razonadamente:

- Si la presión no varía, ¿favorece la descomposición un aumento de la temperatura?
- ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión?
- Favorece la descomposición la adición de más NaHCO_3 ?
- Favorece la descomposición la retirada de CO_2 y H_2O .

Solución:

a) 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, a la derecha, por lo que se favorece la descomposición.

b) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, por lo que, debido a la disminución de capacidad producido, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, hacia la izquierda, desfavoreciendo la descomposición.

c) La adición de materia sólida no influye en el equilibrio por no modificarse su concentración mientras haya sólido.

d) Al retirar las sustancias gaseosas disminuye su concentración y, en consecuencia, su número de moléculas por unidad de volumen, lo que implica que el equilibrio se desplace hacia la formación de las sustancias retiradas, la derecha, favoreciéndose la descomposición del sólido.