

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El p-cresol es un compuesto de masa molecular relativa $M_r = 108,1$ que se utiliza como desinfectante y en la fabricación de herbicidas. El p-cresol solo contiene C, H y O, y la combustión de una muestra de 0,3643 g de este compuesto produjo 1,0390 g de CO_2 y 0,2426 g de H_2O .

- a) Calcula su composición centesimal en masa.
b) Determina su fórmula empírica y molecular.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

- a) En la combustión del p-cresol todo el carbono pasa a CO_2 y todo el hidrógeno a H_2O .

Los gramos de carbono e hidrógeno se obtienen multiplicando las masas de CO_2 y H_2O , por las relaciones de equivalencia mol-gramos, número de moles de átomos-mol de moléculas de compuesto y gramos-mol:

$$1,039 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol átomos C}} = 0,283 \text{ C}$$

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

La diferencia entre la masa de p-cresol empleada y la suma de las masas de carbono e hidrógeno obtenidas, proporciona la masa de oxígeno en la muestra, $0,3643 \text{ g} - (0,283 + 0,027) \text{ g} = 0,0543 \text{ g}$.

El tanto por ciento de cada elemento en el compuesto es:

$$\text{C} = \frac{0,283}{0,3643} \cdot 100 = 77,68 \%; \quad \text{H} = \frac{0,027}{0,3643} \cdot 100 = 7,41 \%; \quad \text{O} = \frac{0,0543}{0,3643} \cdot 100 = 14,91 \%.$$

- 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:

$$\text{C: } 0,283 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,0235 \text{ moles;} \quad \text{H: } 0,027 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,027 \text{ moles;}$$

$$0,0543 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g}} = 0,0034 \text{ moles.}$$

$$\text{Dividiéndolos por el menor de ellos: } \text{C: } \frac{0,0235}{0,0034} = 7; \quad \text{H: } \frac{0,027}{0,0034} = 8; \quad \text{O} = \frac{0,0034}{0,0034} = 1, \text{ siendo la}$$

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

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 $M (\text{C}_7\text{H}_8\text{O}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M (\text{C}_7\text{H}_8\text{O})_n = 108,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, se deduce que el valor de $n = 1$, y que la fórmula empírica coincide con la molecular.

Resultado: a) $\text{C} = 77,68 \%$, $\text{H} = 7,41 \%$, $\text{O} = 14,91 \%$; b) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.

PROBLEMA 2.- El ácido hipofosforoso, H_3PO_2 , es un ácido monoprótico del tipo HA. Se preparan 200 mL de una disolución acuosa que contiene 0,66 g de dicho ácido y tiene un pH de 1,46. Calcula:

- a) La constante de acidez del ácido hipofosforoso.
b) El volumen en mL de agua destilada que hay que añadir a 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,05 M para que el pH resultante sea 1,46.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{P}) = 31 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$\text{a) La concentración de la disolución del ácido es: } [\text{H}_3\text{PO}_2] = \frac{0,66 \text{ g}}{66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M.}$$

Si el pH de la disolución es 1,46, la concentración de iones oxonios e hipofosforoso en el equilibrio es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_2^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,46} = 10^{0,54} \cdot 10^{-2} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$

La concentración de H_3PO_2 en el equilibrio es la inicial menos la de H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{PO}_2] = 0,05 - 0,0347 = 0,0153 \text{ M.}$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido yódico y operando:

$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]} = \frac{(3,47 \cdot 10^{-2})^2}{0,0153} = 7,87 \cdot 10^{-2}.$$

b) Para que la disolución de HCl tenga el mismo pH que el del ácido H_3PO_2 , ha de ocurrir que su concentración de iones oxonios sea también la misma, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$

Los moles de ácido HCl en la disolución son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles}$, que son los moles de iones oxonios en su disolución. Luego, para que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ del HCl sea $3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ha de cumplirse: $V = \frac{\text{moles HCl}}{M} = \frac{0,0025}{0,0347} = 0,072 \text{ L} = 72 \text{ mL}$. Por tanto, el agua que hay que añadir a la disolución de HCl es $72 \text{ mL} - 50 \text{ mL} = 22 \text{ mL}$.

Resultado: a) $K_a = 7,87 \cdot 10^{-2}$; b) $V = 22 \text{ mL}$.

CUESTIÓN 3.- Formula los siguientes compuestos:

- a) Sulfato de aluminio; b) óxido de hierro (III); c) nitrato de bario; d) 3-pentanona; e) propanoato de etilo;

Nombra los siguientes compuestos:

- a) NaHCO_3 ; b) KClO_4 ; c) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; d) $\text{CH}_3 - \text{CHO}$; e) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Solución:

- a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; b) Fe_2O_3 ; c) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$; e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

- a) Hidrogenocarbonato de sodio; b) clorato de potasio; c) etilmetiléter; d) etanal; e) 2-metil-3-pentanol.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El sulfuro de cinc reacciona con el oxígeno según:



- a) **Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción anterior.**
b) **Calcula la cantidad de energía en forma de calor que se absorbe o se libera cuando 17 g de sulfuro de cinc reaccionan con la cantidad adecuada de oxígeno a presión constante de 1 atmósfera.**

DATOS.- $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$; $\Delta H_f^\circ(\text{ZnS}) = -184,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{ZnO}) = -349,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -70,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

- a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{ZnO (s)}] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{SO}_2 \text{ (g)}] - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{ZnS})$$

$$= 2 \cdot (-349,3 - 70,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 184,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -472,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

- b) La cantidad de energía que se desprende es:

$$17 \text{ g ZnS} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \cdot \frac{-472,2 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} \cdot \frac{1.000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{1 \text{ J}} = -9.890 \text{ cal} = -9,89 \text{ kcal.}$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -472,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 9,89 Kcal.

CUESTIÓN 2.- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones justificando la respuesta:

- Para dos disoluciones con igual concentración de ácido, la disolución del ácido más débil tiene menor pH.
- A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.
- El grado de disociación de un ácido débil aumenta al añadir OH^- (ac) a la disolución.
- Al mezclar 50 mL de NH_3 (ac) 0,1 M con 50 mL de HCl (ac) 0,1 M, el pH de la disolución resultante es básico.

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

Solución:

a) Falsa. La disolución del ácido más débil se encuentra menos disociada que la del más fuerte y, por ello, su concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es menor que la del ácido más fuerte, y como el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, se deduce que el valor de la disolución del ácido más débil es mayor que el del más fuerte.

b) Verdadera. Si el ácido es fuerte se encuentra totalmente ionizado, y la base conjugada, el anión correspondiente, no tiene tendencia a hidrolizarse y formar el ácido correspondiente, por lo que se deduce que es una base débil.

c) Verdadero. Al adicionar iones hidróxidos, OH^- , a la disolución de un ácido débil, reacciona con los iones oxonios, H_3O^+ , disminuyendo su concentración y haciendo que el equilibrio de ionización del ácido débil se desplace hacia la producción de más iones oxonios, incrementándose su grado de ionización.

d) Falso. Los moles de base y ácido que se adicionan son:

$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la reacción de neutralización 1 a 1, se forman 0,005 moles de la sal NH_4Cl , que al estar totalmente ionizada, y ser el catión amonio, NH_4^+ , el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ que al incrementar la concentración de iones oxonios proporciona a la disolución un pH ácido.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción, $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, la ley de velocidad es: $v = k \cdot [\text{NO}] [\text{O}_3]$. Cuando las concentraciones iniciales de NO y O_3 son $[\text{NO}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-6}$, $[\text{O}_3]_0 = 3,0 \cdot 10^{-6}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, la velocidad inicial de reacción es $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Determina las unidades de la constante de velocidad k.
- Calcula el valor de la constante de velocidad, k, de la reacción.
- Calcula la velocidad de la reacción si las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-6}$ y $[\text{O}_3]_0 = 9,0 \cdot 10^{-6}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Solución:

a) Despejando en la ecuación de velocidad la constante de velocidad, sustituyendo las variables por sus unidades y simplificándolas, se obtienen sus unidades:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Incorporando en la expresión anterior los valores de las variables y operando, sale como valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) En la ecuación de velocidad sustituyendo las variables por sus valores y operando, sale como valor de la velocidad:

$$v = k \cdot [\text{NO}] [\text{O}_3] = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \cdot 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 5,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Resultado: a) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $k = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $v = 5,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.