

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La obtención de ácido fosfórico puro se realiza mediante un proceso que consta de dos etapas; en la primera etapa tiene lugar la combustión del fósforo blanco con el oxígeno del aire, y en la segunda se hace reaccionar el óxido obtenido con agua. Las reacciones ajustadas correspondientes son:



a) Calcula el volumen (L) de oxígeno, medido a 25 °C y 1 atmósfera de presión, que han reaccionado con 2 kg de fósforo blanco (P_4).

b) Si se hace reaccionar 1 kg de P_4O_{10} con la cantidad adecuada de agua y el rendimiento de la segunda etapa es del 80%, calcula el volumen (en L) que se obtendría de una disolución acuosa de ácido fosfórico de densidad $1,34 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y riqueza 50% (en peso).

DATOS.- $A_r (H) = 1$; $A_r (O) = 16$; $A_r (P) = 31 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de fósforo blanco reacciona con 5 moles de oxígeno, por lo que, pasando los 2 Kg de fósforo blanco a gramos, estos a moles, y multiplicando por la relación estequiométrica, se obtienen los moles de oxígeno que se consumen, y despejando el volumen en la ecuación de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se halla el valor de V:

$$\text{Moles } P_4: n = 2 \text{ Kg} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{124 \text{ g}} \cdot \frac{5 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } P_4} = 80,64 \text{ moles } O_2.$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{80,64 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1.970,52 \text{ L}.$$

b) La estequiometría indica que 1 mol de P_4O_{10} reaccionan con 6 moles de agua para obtener 4 moles de H_3PO_4 . Luego, los gramos de H_3PO_4 que se obtienen son:

$$1.000 \text{ g } P_4O_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{284 \text{ g}} \cdot \frac{4 \text{ moles } H_3PO_4}{1 \text{ mol } P_4O_{10}} \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} = 1.104,22 \text{ g } H_3PO_4.$$

Al ser la riqueza de la disolución del 50 %, ello indica que la masa total de la misma es 2.208,44 g, a la que corresponde, según la densidad de la disolución, el volumen:

$$V = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{2.208,44 \text{ g}}{1,34 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 1.650 \text{ mL} = 1,65 \text{ L}.$$

Resultado: a) 1.970,52 L O_2 ; b) 1,65 L H_3PO_4 .

CUESTION 2.- Se preparan, en sendos tubos de ensayo, disoluciones acuosas acidificadas de sales de los siguientes iones metálicos: 1) Au^{3+} , 2) Ag^+ , 3) Cu^{2+} , 4) Fe^{3+} . Explica, escribiendo las ecuaciones químicas ajustadas, las reacciones que se producirán al realizar las siguientes adiciones:

a) A cada uno de los tubos que contienen las disoluciones 1), 2) y 3) se les adiciona Fe^{2+} (ac).

b) Al tubo nº 4, que contiene Fe^{3+} (ac), se le adiciona Sn^{2+} (ac).

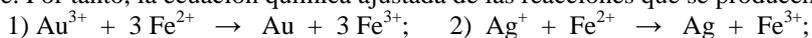
Nota: todas las disoluciones se han preparado en condiciones estándar.

DATOS.- $E^0 [Fe^{3+} (ac)/Fe^{2+} (ac)] = 0,77 \text{ V}$; $E^0 [Cu^{2+} (ac)/Cu (s)] = 0,34 \text{ V}$;

$E^0 [Au^{3+} (ac)/Au (s)] = 1,50 \text{ V}$; $E^0 [Ag^+ (ac)/Ag (s)] = 0,80 \text{ V}$; $E^0 [Sn^{4+} (ac)/Sn^{2+} (ac)] = 0,15 \text{ V}$.

Solución:

a) Siempre que el potencial de reducción estándar de un par, es más negativo o menos positivo que el de otro, la forma reducida del primer par se oxida mientras que la forma oxidada del segundo par se reduce. Por tanto, la ecuación química ajustada de las reacciones que se producen en cada tubo es:



3) No se produce reacción por no cumplirse la condición expuesta al principio del apartado.

b) Por cumplirse lo expuesto en el apartado a), la forma reducida del par que se añade se oxida y la forma oxidada del par del tubo se reduce, siendo la ecuación química ajustada de la reacción que se produce: $2 Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2 Fe^{2+} + Sn^{4+}$.

PROBLEMA 2.- El ácido ascórbico se encuentra en los cítricos y tiene propiedades antioxidantes. En el análisis de 100 mL de una disolución de éste ácido se encontró que contenía 0,212 g, siendo el pH de dicha disolución de 3,05. Considerando al ácido ascórbico como un ácido monoprótico, HA, calcula:

- La constante de acidez del ácido, K_a .
- Si 20 mL de la disolución anterior se añaden a 80 mL de agua ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

DATOS.- M (ácido ascórbico) = $176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución es: } M = \frac{0,212 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L}} = 0,012 \text{ M.}$$

La concentración de iones H_3O^+ y A^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,05} = 10^{0,95} \cdot 10^{-4} = 8,91 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

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

$$[\text{HA}] = 0,012 - 0,000891 = 0,0111 \text{ M. Sustituyendo estas concentraciones en la constante } K_a \text{ del}$$

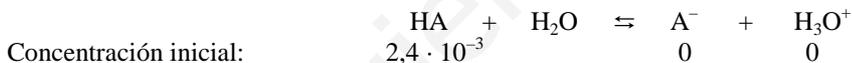
$$\text{ácido y operando: } K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(8,91 \cdot 10^{-4})^2}{0,0111} = 7,15 \cdot 10^{-5}.$$

b) Los moles de ácido contenidos en los 20 mL son:

$n(\text{HA}) = M \cdot V = 0,012 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$, que al diluirlos con 80 mL de agua hasta un volumen total de 100 mL, proporcionan a la nueva disolución la concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Llamando α al grado de ionización del ácido, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Concentración en el equilibrio: $2,4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - \alpha)$ $2,4 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha$ $2,4 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha$, y llevando estos valores de concentración a la constante ácida y resolviendo, después de despreñar α frente a 1 en el denominador, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 7,15 \cdot 10^{-5} = \frac{(2,4 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha)^2}{2,4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{7,15 \cdot 10^{-5}}{2,4 \cdot 10^{-3}}} = 0,17, \text{ siendo la}$$

concentración de iones oxonios: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,17 = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, de donde se deduce que el pH de la nueva disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,08 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 4,08 = 4 - 0,61 = 3,39$.

Resultado: a) $K_a = 7,15 \cdot 10^{-5}$; b) pH = 3,39.

OPCION B

PROBLEMA 1.- La variación de entalpía, en condiciones estándar, para la reacción de combustión de 1 mol de eteno, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, es $\Delta H^\circ = -1.411 \text{ kJ}$, y para la combustión de 1 mol de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, es $\Delta H^\circ = -764 \text{ kJ}$, formándose en ambos casos agua líquida, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

a) Teniendo en cuenta la ley de Hess, calcula la entalpía en condiciones estándar de la siguiente reacción, e indica si la reacción es exotérmica o endotérmica:

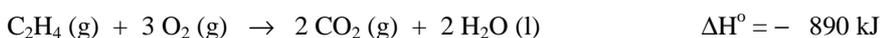


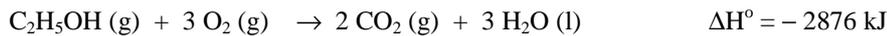
b) Calcula la cantidad de energía, en forma de calor, que es absorbida o cedida al sintetizar 75 g de etanol según la reacción anterior, a partir de las cantidades adecuadas de eteno y agua.

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

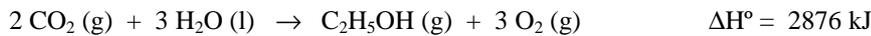
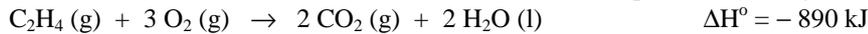
Solución:

a) Las reacciones de combustión de ambos compuestos son:





Invertiendo la reacción de combustión del etanol, cambiando el signo a su entalpía y sumando ambas reacciones, se obtiene la reacción de formación del etanol a partir del eteno y su entalpía:



2) Los moles de etanol correspondiente a los 754 g son:

$$75\text{-g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46\text{-g}} = 1,63 \text{ moles, y al consumirse } 1.986 \text{ kJ por cada mol formado, la energía que se}$$

absorbe en la reacción es: $1.986 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,63 \text{ moles} = 3.238 \text{ kJ}$.

Resultado: a) $\Delta H^\circ = 1.986 \text{ kJ}$, endotérmica; b) 3.238 kJ .

CUESTION 2.- El hidrógeno, $\text{H}_2 \text{(g)}$, se está convirtiendo en una fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles cuya combustión es responsable del efecto invernadero. Considera el siguiente equilibrio: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$; $\Delta H = 28 \text{ kJ}$.

Explica, razonadamente, el efecto que cada uno de los cambios que se indican tendría sobre la mezcla gaseosa en equilibrio:

- Aumentar la temperatura del reactor manteniendo constante la presión.**
- Disminuir el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura.**
- Adicionar CO_2 a la mezcla en equilibrio.**
- Añadir a la mezcla en equilibrio un catalizador.**

Solución:

a) Al elevar la temperatura del reactor, suministrar calor al sistema, 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 hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

b.- Una disminución del volumen del reactor hace que aumente la concentración de los gases y, por tanto, el número de moléculas por unidad de volumen. Esta perturbación del equilibrio la resuelve el sistema haciendo que moléculas de $\text{CO}_2 \text{(g)}$ y $\text{H}_2 \text{(g)}$ reaccionen para formar moléculas de CO (g) y H_2O y disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. Luego, el sistema se desplaza hacia donde hay una disminución del número de moles, pero al ser éste el mismo en ambos miembros, la disminución del volumen no afecta al equilibrio.

c) La adición de $\text{CO}_2 \text{(g)}$ incrementa su concentración, y el sistema lo contrarresta haciendo que parte del $\text{CO}_2 \text{(g)}$ añadido reaccione con H_2 para formar más CO (g) y $\text{H}_2\text{O (g)}$, es decir, desplazando el equilibrio hacia la izquierda.

d) La utilización de un catalizador sólo consigue que el equilibrio se alcance con más rapidez, al disminuir la energía de activación de las reacciones directa e inversa, y aumentar sus velocidades, pero no influye para nada en el equilibrio.

PROBLEMA 2.- A 337°C el CO_2 reacciona con el H_2S , según el siguiente equilibrio:

$\text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{S (g)} \rightleftharpoons \text{COS (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$. En una experiencia se colocaron 4,4 g de CO_2 en un recipiente de 2,5 litros y una cantidad adecuada de H_2S para que una vez alcanzado el equilibrio, a la temperatura citada, la presión total en el interior del recipiente sea de 10 atmósferas. Se determinó que en el estado de equilibrio había 0,01 moles de agua. Determina:

- El número de moles de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a 337°C .**
- El valor de K_c y el valor de K_p .**

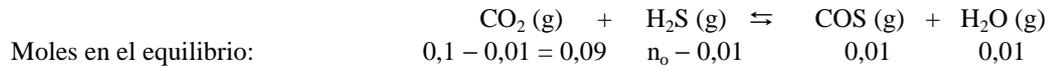
DATOS.- $A_r \text{(H)} = 1 \text{ u}$; $A_r \text{(C)} = 12 \text{ u}$; $A_r \text{(O)} = 16 \text{ u}$; $A_r \text{(S)} = 32 \text{ u}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Los moles de CO_2 que se introducen en el reactor son: $4,4 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} = 0,1 \text{ moles}$.

Como la reacción transcurre mol a mol y en el equilibrio aparecen 0,01 moles de H_2O , de COS también hay 0,01 moles, de CO_2 y H_2S han reaccionado 0,01 moles, y si son n_0 los moles de H_2S que se pusieron, los moles de cada especie en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,09 + n_0 - 0,01 + 0,01 + 0,01 = 0,1 + n_0$.

Llevando estos moles a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando los moles, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale para n_0 el valor: $P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,1 + n_0 = \frac{2,5 \text{ L} \cdot 10 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,5 \text{ moles} \Rightarrow n_0 = 0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ moles } \text{H}_2\text{S}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $\text{CO}_2 = 0,09$ moles; $\text{H}_2\text{S} = 0,03$ moles; $\text{COS} = \text{H}_2\text{O} = 0,01$ moles.

b) Al encontrarse los moles anteriores en un volumen de 2,5 L, las concentraciones de cada gas en el equilibrio son: $[\text{CO}_2] = \frac{0,09 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,036 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0,03 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,012 \text{ M}$;

$[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,01 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}$; y sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de

equilibrio y operando sale para el valor de K_c : $K_c = \frac{[\text{COS}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,004^2 \text{ M}^2}{0,036 \text{ M} \cdot 0,012 \text{ M}} = 0,037$.

El valor de K_p se obtiene de la relación: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles entre los productos y los reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, de donde se deduce que $(R \cdot T)^0 = 1$, y por tanto, el valor de K_p es igual al de K_c , es decir, $K_p = 0,037$.

Resultado: a) Moles: de CO_2 0,09; de H_2S 0,03; de $\text{COS} = \text{H}_2\text{O} = 0,01$; b) y c) $K_c = K_p = 0,037$.