

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 2.- Si se preparan disoluciones 0,5 M de NH<sub>3</sub>, NaCl, NaOH y NH<sub>4</sub>Cl:**

- Justifica de forma cualitativa cuál de ellas tendrá el pH más bajo.
- Elige de forma razonada una pareja que forme una disolución reguladora.
- Explica en qué disolución se mantendrá el pH al diluirla.

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

Solución:

a) El pH más bajo, es decir, la disolución con carácter más ácido la tiene la sal NH<sub>4</sub>Cl, pues al encontrarse completamente disociada, el catión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sufre hidrólisis con producción de iones oxonios, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, responsable del carácter ácido de la disolución:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

La sal NaCl posee un pH = 7 debido a que ninguno de sus iones sufre hidrólisis; el NH<sub>3</sub> proporciona iones hidróxidos a la disolución, siendo su pH superior a 7, básico, y el NaOH, base muy fuerte, posee el pH más alto debido a la gran concentración de iones hidróxidos que aporta a la disolución.

b) Una disolución reguladora la forma un ácido o una base débiles, y la sal correspondiente que produce por disociación su base o ácido conjugado. De las disoluciones propuestas, solo la formada por el NH<sub>3</sub> y su sal NH<sub>4</sub>Cl pueden formar dicha disolución.

c) La disolución que permanece con su pH constante al diluirla es el NaCl, pues al no sufrir hidrólisis ninguno de sus iones, la ionización del agua es la que proporciona, en condiciones de igualdad, la concentración de los iones oxonios e hidróxidos, por lo que su pH sigue siendo, a pesar de la dilución igual a 7.

**PROBLEMA 1.- Cuando el cobre metálico se hace reaccionar con nitrato de sodio en presencia de ácido sulfúrico da lugar a la formación de sulfato de cobre (II), sulfato de sodio, monóxido de nitrógeno gaseoso y agua líquida.**

a) Escribe la ecuación ajustada por el método del ión-electrón señalando el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula la masa de cobre del 95% de pureza y el volumen de NaNO<sub>3</sub> 0,5 M necesarios para obtener 12,15 L de monóxido de nitrógeno gas recogido a 30°C y 700 mmHg.

**DATOS:** Cu = 63,55 u. R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

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

$3 \text{Cu} - 6 e^- \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}$ ;

$2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

$3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido sulfúrico, 4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular y ajustando por tanteo los sulfatos, se obtiene la ecuación ajustada:

$3 \text{Cu} + 2 \text{NaNO}_3 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

b) Los moles de NO obtenidos en las condiciones propuestas se obtiene despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot \frac{700 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 12,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}} = 0,46 \text{ moles NO}.$$

La estequiometría de la reacción indica que 3 moles de cobre, puro, producen 2 moles de NO, siendo la masa de cobre puro necesaria para la obtención de los moles dados de No son:

$$0,46 \text{ moles NO} \cdot \frac{3 \text{ moles Cu}}{2 \text{ moles NO}} = 0,69 \text{ moles de Cu puro, a los que corresponden la masa:}$$

$$0,69 \text{ moles} \cdot \frac{63,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 43,82 \text{ g, pero al partir de un cobre impuro, se necesitan más cantidad de}$$

$$\text{masa de cobre, concretamente: } 43,82 \text{ g} \cdot \frac{100}{95} = 46,126 \text{ g de cobre del 95 \% de pureza.}$$

La estequiometría de la reacción pone de manifiesto que 2 moles de  $\text{NaNO}_3$  producen 2 moles de  $\text{NO}$ , por lo que se necesitan 0,46 moles de  $\text{NaNO}_3$  para obtener los mismos moles de  $\text{NO}$ . Estos moles de  $\text{NaNO}_3$  se encuentran disueltos en el volumen de disolución que se obtiene a partir de la definición de

$$\text{molaridad: } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,46 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,92 \text{ L de disolución.}$$

**Resultado: b) 46,126 g Cu; b) V = 0,93 L.**

**PROBLEMA 2.- Se introducen 15,24 g de  $\text{CS}_2$  y 0,8 g de  $\text{H}_2$  en un reactor de 5 L. Al elevar la temperatura hasta  $300^\circ\text{C}$  se alcanza el siguiente equilibrio:**

**$\text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ . Sabiendo que en las condiciones de equilibrio la concentración de metano es de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calcula:**

**a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio.**

**b) El porcentaje de disociación del  $\text{CS}_2$ .**

**c) El valor de  $K_p$  y  $K_c$ . (0,5 puntos)**

**DATOS: C = 12 u; S = 32,1 u. R =  $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .**

Solución:

a) Los moles de  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2$  introducidos en el reactor son:

$$n(\text{CS}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{15,24 \text{ g}}{76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles; } n(\text{H}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,8 \text{ g}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,4 \text{ moles.}$$

$$\text{La concentración de } \text{CS}_2 \text{ y } \text{H}_2 \text{ introducidos en el reactor son: } [\text{CS}_2] = \frac{0,2 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,04 \text{ M;}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{0,4 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,08 \text{ M, y las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio, siendo}$$

x la concentración de  $\text{CS}_2$  que reaccionan y la concentración de  $\text{CH}_4$  que se forma son:

	$\text{CS}_2(\text{g})$	+	$4 \text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
Concentraciones al inicio:	0,16		0,08		0		0
Concentraciones en el equilibrio:	0,16 - 0,01		0,08 - 4 · 0,01		0,01		2 · 0,01
	0,15 M		0,04 M		0,01 M		0,02 M.

b) Al ser la concentración de  $\text{CH}_4$  en el equilibrio  $0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ , el grado de disociación del  $\text{CS}_2$  expresado en tanto por ciento es:  $0,01 \cdot 100 = 0,16 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{0,01 \cdot 100}{0,16} = 15,6 \%$ .

c) Sustituyendo las concentraciones de las distintas especies en la constante de equilibrio  $K_c$  y operando se obtiene su valor:  $K_c = \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4} = \frac{0,01 \text{ M} \cdot 0,02^2 \text{ M}^2}{0,15 \text{ M} \cdot 0,04^4 \text{ M}^4} = 10,42 \text{ M}^{-2}$ .

El valor de  $K_p$  se obtiene de la relación:  $K_p = K_c \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{\Delta n}$ , siendo  $\Delta n$  la diferencia de moles entre los productos y los reactivos, es decir,  $\Delta n = 3 - 5 = -2$ , siendo su valor:

$$K_p = K_c \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{-2} = \frac{K_c}{(\text{R} \cdot \text{T})^2} = \frac{10,42 \text{ moles}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^2} = 3,42 \cdot 10^{-3} \cdot \text{atm}^2.$$

**Resultado: a)  $[\text{CS}_2] = 0,15 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2] = 0,04 \text{ M}$ ;  $[\text{CH}_4] = 0,01 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,02 \text{ M}$ ; b)  $\alpha = 15,6 \%$ ; c)  $K_c = 10,42$ ;  $K_p = 3,42 \cdot 10^{-3}$ .**

## OPCIÓN B

**CUESTIÓN 2.-** Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:  $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$  y  $\varepsilon^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V}$ :

a) Combina los electrodos que darán lugar a la pila de mayor potencial. Calcula su potencial en condiciones estándar y escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y cátodo.

b) Justifica qué sucederá si se introducen unas virutas de aluminio metálico en una disolución de nitrato de plata.

Solución:

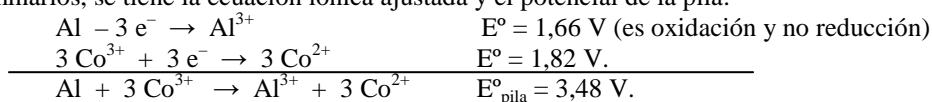
a) La pila de mayor potencial es la que se forma con los electrodos de potencial estándar de reducción más negativo (ánodo) y más positivo (cátodo)

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen, con sus potenciales son:

Ánodo: semirreacción de oxidación:  $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$   $E^\circ = 1,66 \text{ V}$  (es oxidación)

Cátodo: semirreacción de reducción:  $\text{Co}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$   $E^\circ = 1,82 \text{ V}$ .

Multiplicando la semirreacción de reducción por 3 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:

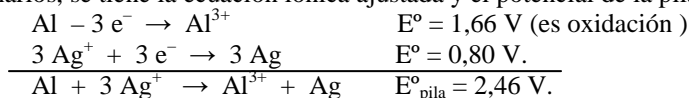


b) Los potenciales estándar de reducción de los pares correspondientes indican que el aluminio se oxidará a  $\text{Al}^{3+}$ , mientras que el catión  $\text{Ag}^+$  se reducirá. Si el potencial de la pila que aparece es positivo ocurre lo expuesto, mientras que si es negativo el aluminio no se oxidará y el catión plata no se reducirá.

$\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$   $E^\circ = 1,66 \text{ V}$  (es oxidación)

$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$   $E^\circ = 1,82 \text{ V}$ .

Multiplicando la semirreacción de reducción por 3 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:



El aluminio pasa a la disolución como catión  $\text{Al}^{3+}$  y aparece un precipitado de Ag sólido.

**PROBLEMA 1.-** Se prepara una disolución disolviendo 4 g de NaOH en agua y enrasando hasta 250 mL.

a) Calcula el pH de la disolución resultante.

b) Determine el pH de la disolución que se obtiene a partir de la adición de 50 mL de HCl 0,5 M sobre 50 mL de la disolución de NaOH inicial. Se suponen los volúmenes aditivos. Escribe la reacción.

c) ¿Qué volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M será necesario para neutralizar 20 mL de la disolución inicial de NaOH. Escribe la reacción.

DATOS: Na = 23 u; O = 16 u; H = 1 u.

Solución:

a) El NaOH es una base muy fuerte que se encuentra totalmente disociada en disolución acuosa.

$$\text{La concentración de la disolución que se prepara es: } M = \frac{\frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}}}{\text{volumen}} = \frac{4 \text{ g}}{0,250 \text{ L}} = 0,4 \text{ M.}$$

La concentración de los iones hidróxido,  $\text{OH}^-$ , en de la disolución es:  $[\text{OH}^-] = 0,4 \text{ M}$ , y su pOH:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,4 = 0,4$ , y como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , resulta para el pH de la disolución:  $\text{pH} = 14 - 0,4 = 13,6$ .

b) La reacción de neutralización es:  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ , en la que un mol de base reacciona con un mol de ácido. Luego, si 40 mL de disolución de base se hace reaccionar con 50 mL de disolución de ácido 0,5 M, hay que determinar si hay un reactivo en exceso para, a partir de ahí, calcular el pH de la disolución resultante.

Moles de base utilizada:  $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,02 \text{ moles}$ .

Moles de ácido utilizados:  $n'(\text{HCl}) = M' \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,025 \text{ moles}$ .

Se aprecia que en la disolución resultante aparece un exceso de 0,05 moles de ácido disueltos en un volumen total de 100 mL, siendo la concentración de la nueva disolución ácida que se obtiene:

$$M = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ litros}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,5 \text{ M, que es la concentración de iones oxonios por ser el ácido muy fuerte.}$$

El pH de la nueva disolución es:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3$ .

c) Al ser la reacción de neutralización  $2 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  y consumirse un mol de ácido por cada dos moles de base, ha de cumplirse que los moles de ácido utilizados sean los mismos que los de base en la muestra empleada.

Moles de base utilizada:  $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,008 \text{ moles}$ , que son los moles de ácido que debe contener el volumen de disolución del ácido a emplear.

Despejando de la definición de molaridad el volumen se determina su valor:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,008 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,08 \text{ L} = 80 \text{ mL.}$$

**Resultado: a) pH = 13,6; b) pH = 0,3; c) V = 80 mL.**

**PROBLEMA 2.- Sabiendo que las entalpías de formación estándar del  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y del propano ( $\text{g}$ ) son:  $-393,5$ ;  $-285,8$  y  $-103,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivamente, calcula:**

**a) La entalpía de combustión estándar del propano. Escribe su ecuación.**

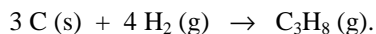
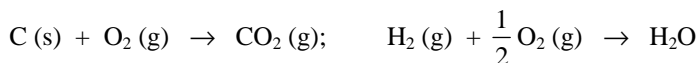
**b) La masa de propano que se debería quemar para obtener 1 kg de CaO por descomposición térmica de  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  ( $\Delta H = 178,1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).**

**c) El volumen de aire, medido en condiciones normales, que se necesita para quemar el propano del apartado b). Considera que el aire contiene 21% en volumen de  $\text{O}_2$ .**

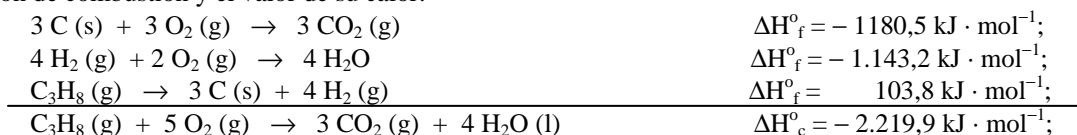
**DATOS: C = 12 u; H = 1 u; O = 16 u; Ca = 40 u.**

Solución:

a) Las reacciones de formación de las sustancias  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  son:



Multiplicando la reacción de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  por 3, la de formación de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  por 4, incluidas sus entalpías, invirtiendo la de formación del  $\text{C}_3\text{H}_8$  y sumándolas (Ley de Hess), se obtiene la reacción de combustión y el valor de su calor:



b) La reacción de descomposición de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  indica que para obtener un mol de  $\text{CaO}(\text{s})$ , se necesita suministrar 178,1 kJ.

$$\text{Los moles de CaO que se quieren obtener son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1.000 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17,857 \text{ moles.}$$

Luego, la energía necesaria para obtener estos moles de CaO es:  $17,857 \text{ moles} \cdot \frac{178,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 3.180,357 \text{ kJ}$ .

Si la combustión de 1 mol de propano desprende 2.219,9 kJ, los 3.180,357 kJ los desprenderán la combustión de los moles:  $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{3.180,357 \text{ kJ}}{2.219,9 \text{ kJ}} = 1,43 \text{ moles}$ , a los que corresponden

$$\text{la masa: } 1,43 \text{ moles} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 61,92 \text{ g.}$$

c) Si un mol de propano necesita 5 moles de  $O_2$  para combustionar, los 1,43 moles de propano necesitarán:  $1,43 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \frac{5 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 7,15 \text{ moles de } O_2$ , que en condiciones normales ocupan un volumen de  $7,15 \text{ moles} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 160,16 \text{ L}$ .

Este volumen de oxígeno se encuentra contenido en el volumen de aire:

$$160,16 \text{ L } O_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L } O_2} = 762,67 \text{ L aire.}$$

**Resultado: a)  $\Delta H_c^\circ = - 2.219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b) 61,92 g de  $C_3H_8$ ; c)  $V = 762,67 \text{ L aire}$ .**