

OPCIÓN A

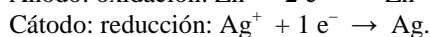
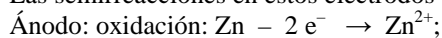
CUESTIÓN 2.- Si construimos una pila galvánica formada por un electrodo de Zn(s) sumergido en una disolución de nitrato de cinc (II) y un electrodo de Ag(s) sumergido en una disolución de nitrato de plata, determina:

- Qué reacción tendrá lugar en el ánodo y cuál en el cátodo.
 - La reacción global ajustada por el método del ión-electrón y el potencial de la pila.
 - Si se dispone adicionalmente de un electrodo de Cu(s) sumergido en nitrato de cobre(II) y queremos que sea el cátodo de una nueva pila, ¿con qué electrodo (Zn o Ag) lo deberemos combinar? Escribe la nueva ecuación ajustada y calcula el potencial de la pila.
- DATOS:** $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

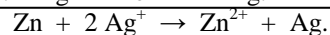
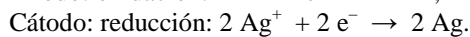
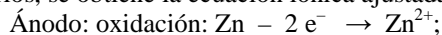
Solución:

a) El potencial estándar de reducción de la plata es positivo, mientras que el del cinc es negativo, lo que pone de manifiesto que la plata se reduce y su electrodo, (Ag), constituye el cátodo, y el cinc se oxida y su electrodo, (Zn), actúa como ánodo.

Las semirreacciones en estos electrodos son:



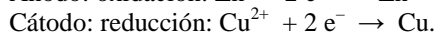
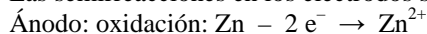
b) Multiplicando la reacción de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



El potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,56 \text{ V}$.

c) Para que el electrodo Cu sea el cátodo ha de reducirse, por lo que ha de combinarse con un electrodo de potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo que el suyo, lo que pone de manifiesto que ha de ser con el electrodo de Zn.

Las semirreacciones en los electrodos son:



Sumándolas se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, y el potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,10 \text{ V}$.

PROBLEMA 1.- Se prepara una disolución acuosa mezclando 50 mL de ácido clorhídrico que tiene un 3% de riqueza y densidad $1,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ con 150 mL de una disolución de HNO_3 de concentración 0,1 M y con 500 mL de agua.

- Calcula el pH de la disolución resultante, suponiendo los volúmenes aditivos.
- Si se quiere neutralizar la mezcla ácida con NaOH 0,2 M, ¿qué volumen de base se necesita?

DATOS: Masas atómicas: Cl = 35,5 u; H = 1 u.

Solución:

a) 1 L de la disolución de partida de ácido clorhídrico tiene una concentración molar:

$$1,1 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{3 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,9 \text{ M}.$$

Los moles de ácido mezclados son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,9 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,045 \text{ moles};$$

$$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,015 \text{ moles}.$$

Al tratarse de dos ácidos muy fuertes, se encuentran totalmente ionizados, siendo los moles de iones oxonios, H_3O^+ , la suma de los moles de cada uno de los ácidos, es decir, $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,060$ moles, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 700 mL, proporciona a la nueva disolución formada la

concentración molar: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,060 \text{ moles}}{0,7 \text{ L}} = 0,086 \text{ M}$, siendo el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,6 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 8,6 = 2 - 0,93 = 1,07.$$

b) Al ser la reacción de neutralización $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ y consumirse un mol de ácido por cada mol de base, es evidente que los moles de ácido, 0,060, necesitarán para neutralizarse los mismos moles de base, los cuales se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,060 \text{ moles}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,3 \text{ L} = 300 \text{ mL}.$$

Resultado: a) pH = 1,07; b) V = 300 mL.

PROBLEMA 2.- Sabiendo que las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono gas y del agua líquida son: $-393,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, y que la entalpía estándar de combustión del octano líquido es $-5526 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

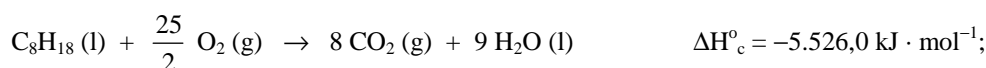
a) Determina la entalpía estándar de formación del octano líquido.

b) Si se quieren obtener 2 L de octano líquido ($d = 0,7 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), ¿de cuánto carbono, del 85% de riqueza, tendremos que partir?

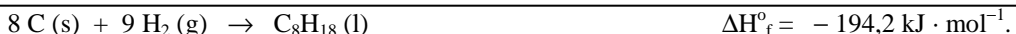
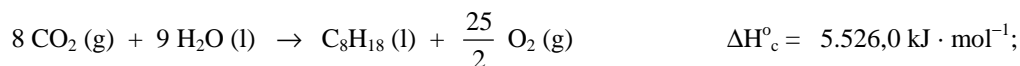
DATOS: Masas atómicas: C = 12 u; H = 1 u.

Solución:

a) Las reacciones de combustión del C, H₂ y CH₃ – COOH con sus respectivas entalpías son:



Multiplicando las ecuaciones de combustión del C e H por 8 y 9, respectivamente, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del C₈H₁₈, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del ácido acético con el valor de su entalpía:



b) La masa de octano líquido que se quiere obtener es:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \Rightarrow \text{masa} = \text{densidad} \cdot \text{volumen} = 0,7 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 2.000 \text{ mL} = 1.400 \text{ g}.$$

$$\text{Los moles de octano son: } n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1.400 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 12,3 \text{ moles}.$$

Como por cada 8 moles de carbono puro se obtiene un mol de octano, para obtener 0,0123 moles de octano se necesitarán de carbono impuro los moles:

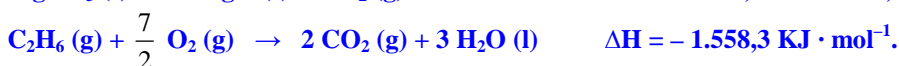
$$12,3 \text{ moles C}_8\text{H}_{18} \cdot 8 \text{ moles C} \cdot \frac{100}{85} = 115,76 \text{ moles, a los que corresponden la masa:}$$

$$115,76 \text{ moles C} \cdot \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.389,12 \text{ g C}.$$

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -194,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 1.389,12 g C.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para las siguientes reacciones:



a) Justifica si serán espontáneas a bajas o altas temperaturas.

b) Justifica en cuál de las dos reacciones el calor a presión constante será menor que el calor a volumen constante.

Solución:

a) En la reacción $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, endotérmica, se produce un incremento del desorden molecular al pasarse de un mol de sustancia sólida a otro mol de sólido y un mol de sustancia gaseosa. En ella, tanto la variación entálpica como entrópica son positivas, $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, luego, para que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sea menor que cero, condición de espontaneidad, el término $T \cdot \Delta S$ ha de ser mayor que ΔH , y ello se produce a altas temperaturas.

En la reacción $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, exotérmica, se pasa de 4,5 moles gaseosos a 2 moles gaseosos, lo que proporciona un incremento del orden molecular, es decir, $\Delta S < 0$. Como la variación entálpica y entrópica son menores que cero, para que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sea menor que cero, el término $T \cdot \Delta S$ ha de ser menor que ΔH , y ello se produce a bajas temperaturas.

b) Los calores a presión y volumen constante se encuentran relacionados por la expresión:

$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$, y para que $Q_p < Q_v$ tiene que suceder que $\Delta n \cdot R \cdot T$ sea negativo, y para que ello suceda ha de cumplirse que $\Delta n < 0$.

En la reacción $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta n(\text{gaseoso}) = 1$, por lo que $Q_p > Q_v$.

En la reacción $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta n(\text{gaseosos}) = -2,5$, por lo que $Q_p < Q_v$.

PROBLEMA 1.- En un matraz de 2 litros de capacidad se introducen 0,42 moles de nitrógeno y 0,84 moles de hidrógeno. Cuando se calienta a 527 °C se encuentra que se han formado 0,06 moles de amoníaco, según el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Calcula:

a) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

b) K_c y K_p a la citada temperatura.

c) Las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Por producirse 2 moles de NH_3 por mol de N_2 y 3 moles de H_2 que reaccionan, si en el equilibrio aparecen 0,06 moles de NH_3 indica que de N_2 e H_2 han reaccionado la mitad de los moles de NH_3 producidos, es decir, $\frac{0,06}{2} = 0,03$ moles. Luego, llamando x a los moles de N_2 e H_2 que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}_3(\text{g})$
Moles iniciales:	0,42		0,84		0
Moles en el equilibrio:	$0,42 - x$		$0,84 - 3 \cdot x$		$2 \cdot x = 0,06$
	$0,42 - 0,03 = 0,39$		$0,84 - 0,09 = 0,75$		0,06

La composición molar de los gases en el equilibrio es:

$\text{N}_2 = 0,39$ moles; $\text{H}_2 = 0,75$ moles; $\text{NH}_3 = 0,06$ moles.

b) La concentración de estas especies en el equilibrio, siendo 2 L el volumen del recipiente es:

$$[\text{N}_2] = \frac{0,39 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,195 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{0,75 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,375 \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = \frac{0,06 \text{ moles}}{2} = 0,03 \text{ M}, \text{ y}$$

sustituyéndolas en la constante de equilibrio K_c sale: $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,03^2}{0,195 \cdot 0,375^3} = 0,0875$.

De la relación $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo $\Delta n = 2 - 4 = -2$, sale para K_p sustituyendo valores y operando: $K_p = 0,0875 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ K})^{-2} = 2 \cdot 10^{-5}$.

c) Aplicando a cada uno de los moles de gases la ecuación de estado de los gases ideales, ocupando él solo todo el volumen, se hallan las presiones parciales, cuyo valor es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,39 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 12,79 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{H_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,75 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 800 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 24,60 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{NH_3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,06 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 800 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1,97 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $N_2 = 0,39$ moles; $H_2 = 0,75$ moles; $NH_3 = 0,06$ moles; b) $K_c = 0,0875$; $K_p = 2 \cdot 10^{-5}$; c) $P(N_2) = 12,79$ atm; $P(H_2) = 24,60$ atm; $P(NH_3) = 1,97$ atm.

PROBLEMA 2.- Se quiere analizar el contenido de cobre en una muestra metálica. Para ello se tratan 4 gramos de dicha muestra con ácido nítrico. Suponiendo que sólo el cobre reacciona con el ácido para dar nitrato de cobre (II), además de monóxido de nitrógeno y agua:

a) Escribe la reacción correspondiente y ajústala por el método del ión-electrón. Indica el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula el % de Cu en la muestra metálica sabiendo que para dicha reacción se han consumido 11,7 mL de una disolución de ácido nítrico del 42,73% y densidad de $1,273 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
DATOS: Masas atómicas: Cu = 63,5 u; O = 16 u; N = 14 u; H = 1 u.

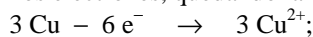
Solución:

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar 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: $Cu - 2 e^- \rightarrow Cu^{2+}$;

Semirreacción de reducción en la que el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico pasa de + 6 a + 2 en el monóxido de nitrógeno (II): $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$.

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



$3 Cu + 2 NO_3^- + 8 H^+ \rightarrow 3 Cu^{2+} + 2 NO + 4 H_2O$. Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $3 Cu + 8 HNO_3 \rightarrow 3 Cu(NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$.

Oxidante es la especie que provoca la oxidación, el ácido nítrico, mientras que reductor es el que propicia la reducción, el metal cobre.

b) La molaridad de un litro de la disolución de ácido empleada es:

$$1,273 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{42,73 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 8,63 \text{ M}.$$

Los moles de ácido contenidos en el volumen de empleado en la reacción son:

$n(HNO_3) = M \cdot V = 8,63 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,0117 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$, y al ser la estequiometría de la reacción 3 a 8, 3 moles de cobre metal reaccionan con 8 moles de ácido, los moles de cobre que se gastan

son: $0,1 \text{ moles HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ moles Cu}}{8 \text{ moles HNO}_3} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 2,4 \text{ g Cu}$ puro en la muestra utilizada, siendo el tanto

por ciento de cobre en ella: $\% Cu = \frac{2,4}{4} \cdot 100 = 60 \%$.

Resultado: b) 60 % Cu.