

## OPCIÓN A

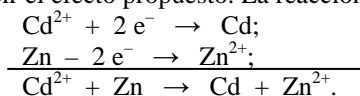
**CUESTIÓN 3.-** Dados los siguientes potenciales normales de reducción elige un agente reductor capaz de reducir  $\text{Cd}^{2+}$  a Cd pero no  $\text{Mg}^{2+}$  a Mg. Escribe la reacción global correspondiente.  
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$ ;  
 $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}$ .

Solución:

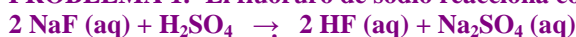
En toda reacción redox, la especie oxidada del par con potencial estándar de reducción positivo o menos negativo, provoca la oxidación de la especie reducida de otro par con potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo que el del anterior.

Como el agente reductor ha de reducir al catión  $\text{Cd}^{2+}$  a Cd, pero no al  $\text{Mg}^{2+}$  a Mg, se deduce que su potencial estándar de reducción ha de ser menos positivo o más negativo que el del par  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  ( $-0,4 \text{ V}$ ), y además menos negativo o más positivo que el del par  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  ( $-2,37 \text{ V}$ ). Esta condición la cumplen los pares  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^\circ = -0,77 \text{ V}$ ), y  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$  ( $E^\circ = -1,18 \text{ V}$ ).

Con los valores de los que se disponen, puede afirmarse el cinc, Zn, es la especie que puede producir el efecto propuesto. La reacción global, a partir de las semirreacciones correspondientes, es:



**PROBLEMA 1.-** El fluoruro de sodio reacciona con ácido sulfúrico según la reacción:



Calcula:

- El volumen de ácido del 96 % de riqueza y densidad  $1,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  necesario para atacar 250 g de un fluoruro cuya riqueza es del 90 %.
- La concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en términos de  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  y M.
- La masa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formada si el rendimiento de la reacción es del 85 %.

**DATOS:**  $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$ .

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de la disolución propuesta de ácido sulfúrico es:

$$1,80 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{96 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} = 17,63 \text{ M}.$$

La masa pura de fluoruro de sodio en la muestra es:  $250 \text{ g} \cdot \frac{90}{100} = 225 \text{ g}$ , a los que corresponden

los moles:  $n(\text{NaF}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{225 \text{ g}}{42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,36 \text{ moles}$ , y por ser la estequiometría de la reacción

2 a 1, es decir, por cada 2 moles de fluoruro se consume 1 mol de ácido, se deduce que los moles de ácido necesarios para la reacción son la mitad, 2,68 moles, que se encuentran en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{2,68 \text{ moles}}{17,63 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,1520 \text{ L} = 152,0 \text{ mL}.$$

b) La molaridad del ácido se obtuvo en el apartado anterior, y expresada en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  es:

$$17,63 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.727,74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Al seguir siendo la estequiometría 2 a 1, los gramos de sulfato de sodio que se calculan de los 2,68 moles que se obtendrían si la reacción fuera del 100%, pero como es del 85 %, los gramos son:

$$2,68 \text{ moles } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{142 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{85}{100} = 323,48 \text{ g}.$$

**Resultado:** a)  $V = 152,0 \text{ mL}$ ; b)  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 17,63 \text{ M}$  o  $1.727,74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c)  $323,48 \text{ g}$ .

**PROBLEMA 2.-** Cuando en un recipiente cerrado se calienta a 500 °C una mezcla gaseosa formada por 9 moles de H<sub>2</sub> y 6 moles de I<sub>2</sub> se forman en equilibrio 10 moles de HI de acuerdo con el proceso:



a) **Calcula la composición en equilibrio si a la misma temperatura se mezclan 5 moles de I<sub>2</sub> y 5 moles de H<sub>2</sub>.**

b) **Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:**

- Cuando el volumen del recipiente se duplica, la cantidad de reactivos se reduce.

- Cuando aumenta la temperatura disminuye la presión parcial de HI.

- El valor de K<sub>p</sub> es independiente de la temperatura.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (F) = 19 u; A<sub>r</sub> (H) = 1 u; A<sub>r</sub> (Na) = 23 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; A<sub>r</sub> (S) = 32 u.

Solución:

a) Suponiendo que de I<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> reaccionan “x” moles, los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio son:



Los moles que reaccionan son  $x = \frac{10}{2} = 5$  moles. Al encontrarse el hidrógeno en exceso, el grado de disociación se obtiene dividiendo los moles disociados entre los iniciales del reactivo limitante, el yodo, luego,  $\alpha = \frac{5}{6} = 0,83$ .

En las mismas condiciones y con igual número de moles de los reactivos se producirá la reacción en la misma extensión, es decir, con el mismo grado de disociación, luego:

$$0,83 = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{moles iniciales}} \Rightarrow \text{moles reaccionados} = 0,83 \cdot 5 = 4,15.$$

En el equilibrio aparecen 0,85 moles de H<sub>2</sub> y de I<sub>2</sub> y 8,30 moles de HI.

b) - Falsa. Al ser el número de moles iguales en los reactivos y productos, el cambio de volumen no afecta para nada a la cantidad de reactivos o productos en la reacción.

- Falsa. Al elevar la temperatura se suministra calor al sistema, que reacciona consumiendo el calor que se le ha suministrado, por lo que, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia la derecha, aumentando la cantidad de HI, el valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> y, en consecuencia su fracción molar y presión parcial.

- Falsa. Como se ha expuesto en el apartado anterior, la K<sub>c</sub> y la K<sub>p</sub> son función de la temperatura y, por ello, cambia su valor con el aumento o disminución de la misma.

### OPCIÓN B

**CUESTIÓN 1.-** La configuración electrónica de un elemento es 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

a) **Se trata de un elemento oxidante.**

b) **Es más electronegativo que el cloro.**

Solución:

a) Falsa. Al tratarse de un elemento alcalino, su tendencia es a perder un electrón y convertirse en un catión monopositivo con configuración electrónica estable 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>, provocando que el elemento que lo reciba se reduzca.

b) Falsa. La electronegatividad es la tendencia de los átomos para atraer hacia sí los electrones del enlace que los une a otros átomos. Aumenta en los períodos de izquierda a derecha y en los grupos de abajo hacia arriba, y al encontrarse el elemento en cuestión en el período 4º, grupo 1 y el cloro en el período 3º, grupo 17, ello pone de manifiesto que este elemento es menos electronegativo que el cloro.

**PROBLEMA 1.-** La reacción de 15,0 g de C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 26,0 g de NaBr y 125 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M origina 21 g de C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, según la reacción:

**C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + NaBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br + NaHSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Calcula:**

- La masa de reactivo o reactivos que se encuentran en exceso.
- El rendimiento de la reacción.
- La masa de NaHSO<sub>4</sub> formada.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (Br) = 80 u; A<sub>r</sub> (C) = 12 u; A<sub>r</sub> (H) = 1 u; A<sub>r</sub> (Na) = 23 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; A<sub>r</sub> (S) = 32 u.

Solución:

a) Los moles de cada sustancia conocida en la reacción son:

$$n(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{15,0 \text{ g}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles}; \quad n(\text{NaBr}) = \frac{26,0 \text{ g}}{103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,25 \text{ moles};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,125 = 0,25 \text{ moles};$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = \frac{21 \text{ g}}{137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,15 \text{ moles}.$$

Al estar la reacción ajustada, su estequiometría es 1 a 1, es decir, de cada reactivo reacciona un mol para producir un mol de cada producto, luego el bromo butano, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, es el producto por defecto, la masa de los reactivos, en exceso, son:

$$\text{masa}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,05 \text{ moles} \cdot \frac{74 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,7 \text{ g}; \quad \text{masa}(\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \frac{103 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 10,3 \text{ g};$$

$$\text{masa}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ moles} \cdot \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 9,8 \text{ g}.$$

b) El rendimiento se obtiene multiplicando por 100, el cociente entre los moles de producto que se obtiene (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) y los moles de reactivo utilizados (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH):

$$\text{rendimiento} = \frac{0,15 \text{ moles}}{0,2 \text{ moles}} \cdot 100 = 75 \text{ \%}.$$

c) De hidrogenosulfato de sodio se obtienen los mismos moles que de bromobutano, 0,15 moles, siendo su masa: 0,15 moles ·  $\frac{120 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$  = 18,0 g.

**Resultado:** a) 3,7 g C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, 10,3 g NaBr, 9,8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b) 75 %; c) 18,0 g NaHSO<sub>4</sub>.

**PROBLEMA 2.-** a) Calcula la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, a partir de los siguientes datos.

(1) 1/2 N<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g) → NO<sub>2</sub> (g); ΔH°<sub>1</sub> = 33,18 KJ

(2) H<sub>2</sub> (g) + 1/2 O<sub>2</sub> (g) → H<sub>2</sub>O (g); ΔH°<sub>2</sub> = - 241,8 KJ

(3) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (l) + 3 O<sub>2</sub> (g) → 2 NO<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (g); ΔH°<sub>3</sub> = - 467,8 KJ

b) Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción:

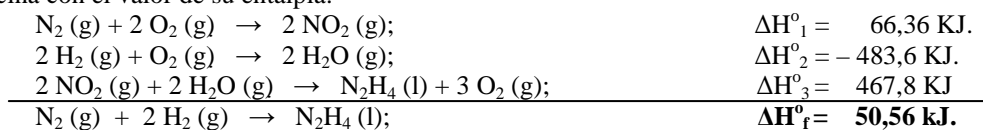
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (l) + 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (l) → N<sub>2</sub> (g) + 4 H<sub>2</sub>O (g) si ΔH<sub>f</sub>°(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = - 187,8 KJ · mol<sup>-1</sup>.

c) Determina hasta qué temperatura se calentarán 100 L de agua, que inicialmente se encuentran a 25 °C, con el calor desprendido en la reacción de 1 L de hidracina y la suficiente cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (H) = 1 u; A<sub>r</sub> (N) = 14 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; d(H<sub>2</sub>O) = 1,00 g/cm<sup>3</sup>; d(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 1,02 g/cm<sup>3</sup>; calor específico del agua = 4,187 J/g · °C.

Solución:

a) Multiplicando por 2 la primera reacción, por 2 la segunda (en ambas se incluye la entalpía), se invierte la tercera y se suman, ley de Hess, se obtiene la ecuación de la reacción de formación de la hidracina con el valor de su entalpía:



b) La entalpía estándar de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum b \cdot \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ = 4 \cdot \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{f, \text{N}_2\text{H}_4}^\circ - 2 \cdot \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}_2}^\circ =$$

$$4 \cdot (-241,8) - (50,56 + 2 \cdot (-187,8)) = -642,16 \text{ kJ.}$$

c) La masa de hidracina que reacciona es:

$$\text{masa} = d(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot V = 1,02 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot 1 \text{ L} = 1.020 \text{ g, que les corresponden el número de moles:}$$

$$n(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.020 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = 31,875 \text{ moles, que al quemarse producen } 31,875 \text{ moles} \cdot (-642,16) \text{ kJ} =$$

20.468,85 kJ, y como el calor necesario para calentar el agua se obtiene de la expresión  $Q = m \cdot c_{\text{esp.}} \cdot \Delta T$ , despejando la temperatura final, sustituyendo valores y operando, sale el valor:

$$Q = m \cdot c_{\text{esp.}} \cdot \Delta t \Rightarrow t_f = \frac{Q}{m \cdot c_{\text{esp.}}} + t_i = \frac{20.468,85 \text{ kJ}}{100.000 \text{ g} \cdot 4,187 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}} + 25 \text{ °C} = 73,89 \text{ °C}$$

**Resultado:** a)  $\Delta H_f^\circ = 50,56 \text{ kJ}$ ; b)  $\Delta H_r^\circ = -642,16 \text{ kJ}$ ; c)  $73,89 \text{ °C}$ .