

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** Sabiendo que la composición porcentual en peso de un compuesto orgánico es 40%, 6,67% y 53,33% para C, H y O, respectivamente y que su masa molecular aproximada es de  $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , determina:

- Su fórmula empírica.
- Su fórmula molecular.

Solución:

a) Para 100 g de compuesto la masa de cada uno de sus componentes, C, H, y O es: 40,0 g de C, 6,67 g de H y 53,33 g de oxígeno, a los que corresponden los moles:

$$\text{C: } \frac{40,0 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,33 \text{ moles; } \text{H: } \frac{6,67 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,67 \text{ moles; } \text{O: } \frac{53,33 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,33 \text{ moles.}$$

Al no ser los moles números enteros, no pueden ser los subíndices de la fórmula del compuesto, por lo que, se dividen por el menor de ellos para convertirlos en enteros:

$$\text{C: } \frac{3,33}{3,33} = 1; \quad \text{H: } \frac{6,67}{3,33} = 2 \quad \text{O: } \frac{6,67}{3} = 1, \text{ que son los subíndices de la fórmula empírica del}$$

compuesto:  $\text{CH}_2\text{O}$ .

b) La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , y su masa molar es n veces mayor, es decir:  $M [(\text{CH}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{CH}_2\text{O})$ .

Como la masa molar de la fórmula empírica es  $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y la de la fórmula molecular es  $M(\text{CH}_2\text{O})_n = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M [(\text{CH}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{CH}_2\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M [(\text{CH}_2\text{O})_n]}{M(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

**Resultado:** a)  $\text{CH}_2\text{O}$ ; b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

**PROBLEMA 2.** En un recipiente cerrado y vacío de 10 L se introducen 2,24 g de CO y 8,52 g de  $\text{Cl}_2$ . Al calentar hasta  $465 \text{ }^\circ\text{C}$  y alcanzarse el equilibrio  $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{COCl}_2 \text{ (g)}$ , la presión total es de 780 mm de Hg. Calcula:

- Las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a  $465 \text{ }^\circ\text{C}$  para dicho equilibrio.
- La composición, en moles, de la mezcla si en las condiciones anteriores añadimos 0,01 mol de  $\text{Cl}_2$  y dejamos que se restablezca el equilibrio.

Solución:

a) Los moles de cada sustancia que se introducen en el recipiente son:

$$n(\text{CO}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{2,24 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,08 \text{ moles; } n(\text{Cl}_2) = \frac{8,52 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,12 \text{ moles.}$$

$$\text{La presión total en el equilibrio en atmósfera es: } 780 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1,026 \text{ atm.}$$

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, si son x los moles que de cada reactivo reaccionan, se formarán x moles de productos, por lo que, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

$$\begin{array}{l} \text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{COCl}_2 \text{ (g),} \\ \text{Moles iniciales:} \quad 0,08 \quad 0,12 \quad 0 \\ \text{Moles en el equilibrio:} \quad 0,08 - x \quad 0,12 - x \quad x. \end{array}$$

Los moles totales en el equilibrio son:  $0,08 - x + 0,12 - x + x = 0,2 - x$  moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando los moles, sustituyendo valores y operando, sale para x el valor:

$$P \cdot V = (0,2 - x) \cdot R \cdot T \Rightarrow 0,2 - x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,026 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 738 \text{ K}} = 0,17 \text{ moles, de donde}$$

$x = 0,2 - 0,17 = 0,03$  moles. Luego, la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{CO}] = \frac{(0,08 - 0,03) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,005 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{(0,12 - 0,03) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,009 \text{ M};$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{0,03 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,003 \text{ M}, \text{ que llevadas a la constante de equilibrio y operando sale el}$$

$$\text{valor: } K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{0,003 \text{ M}}{0,005 \cdot 0,009 \text{ M}^2} = 66,67 \text{ M}^{-1}.$$

De la relación entre  $K_c$  y  $K_p$  se obtiene el valor de ésta;  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , donde  $\Delta n$  es la diferencia entre los moles de productos y reactivos, es decir,  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ , luego:

$$K_p = 66,67 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 738 \text{ K})^{-1} = 1,1 \text{ atm}^{-1}.$$

b) Si se añaden al equilibrio 0,01 moles de  $\text{Cl}_2$ , el equilibrio responde reaccionando con CO para producir más  $\text{COCl}_2$ . Suponiendo que son y moles los que reaccionan de cada reactivo, los moles al inicio y en el equilibrio de cada especie gaseosa es:



$$\text{Moles iniciales:} \quad 0,05 \quad 0,09 \quad 0,03$$

$$\text{Moles en el equilibrio:} \quad 0,05 - y \quad 0,1 - y \quad 0,03 + y.$$

Las concentraciones de cada especie en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = \frac{(0,05 - y) \text{ moles}}{10 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{(0,1 - y) \text{ moles}}{10 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{COCl}_2] = \frac{(0,03 + y) \text{ moles}}{10 \text{ L}} \text{ M}, \text{ que}$$

llevadas a la constante de equilibrio, y operando, sale para y el valor:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \Rightarrow 66,67 = \frac{\frac{(0,03 + y) \text{ M}}{10}}{\frac{(0,05 - y)}{10} \cdot \frac{(0,1 - y)}{10} \text{ M}^2} \Rightarrow 66,67 \cdot y^2 - 20 \cdot y + 0,03335 = 0,$$

de donde  $y_1$  se desprecia por ser su valor superior a los iniciales de los reactivos, e  $y_2 = 0,0016$ , siendo la composición de los gases en la mezcla:

$$\text{CO} = 0,05 - 0,0016 = 0,0484 \text{ moles}; \quad \text{Cl}_2 = 0,1 - 0,0016 = 0,0984 \text{ moles};$$

$$\text{COCl}_2 = 0,03 + 0,0016 = 0,0316 \text{ moles}.$$

**Resultado:** a)  $K_c = 66,67 \text{ M}^{-1}$ ;  $K_p = 1,1 \text{ atm}$ ; b)  $\text{CO} = 0,0484 \text{ moles}$ ;  $\text{Cl}_2 = 0,0984 \text{ moles}$ ;  $\text{COCl}_2 = 0,0316 \text{ moles}$ .

**PROBLEMA 3.- Sabiendo que la entalpía estándar de formación del tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ ) líquido, del  $\text{CO}_2$  y del agua es 11,95, -94,05 y -68,32 kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$ , respectivamente, calcula:**

a) La entalpía de combustión del tolueno líquido.

b) La energía desprendida en la combustión completa de 50 g de tolueno.

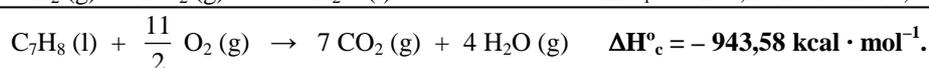
**DATOS:**  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$  y  $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) Las reacciones de formación del tolueno,  $\text{CO}_2$  y agua con sus entalpías estándar son:



Invirtiendo la ecuación de formación del tolueno, cambiando de signo a su entalpía, multiplicando por 7 la ecuación de formación del dióxido de carbono, entalpía incluida, y por 4 la de formación del agua líquida, incluida su entalpía, y se suman, ley de Hess, se tiene:



$$b) -943,58 \frac{\text{kcal}}{1\text{-mol}} \cdot \frac{1\text{-mol } C_7H_8}{92\text{-g } C_7H_8} \cdot 50\text{-g } C_7H_8 = 512,82 \text{ kcal.}$$

**Resultado:** a)  $\Delta H_c = -943,58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $512,82 \text{ kcal}$ .

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- a) Calcula el pH de una disolución saturada de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .**

**b) Calcula la solubilidad en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  a pH 13.**

**DATOS:**  $K_{ps} \text{ Cd}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-14}$ .

Solución:

a) El equilibrio de ionización del compuesto es:  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ .

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad del hidróxido en disolución es  $S$  moles  $\cdot \text{L}^{-1}$ , la solubilidad de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  es  $S$ , y la de los iones  $\text{OH}^-$  es  $2 \cdot S$ .

Del producto de solubilidad:  $K_{ps} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$ , sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando  $S$  y operando:

$$1,2 \cdot 10^{-14} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{4}} = \sqrt[3]{3 \cdot 10^{-15}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1},$$

La concentración de iones hidróxidos en la disolución es  $2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-5} = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , de donde su  $\text{pOH} = -\log 2,88 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 2,88 = 5 - 0,46 = 4,54$ ; y el pH de la disolución es  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,54 = 9,46$ .

b) Si el pH de la disolución es 13, el pOH es  $14 - 13 = 1$ , y la concentración de iones hidróxidos es:  $0,01 \text{ M}$ , y despejando de la expresión del producto de solubilidad la concentración de iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,

sustituyendo valores y operando, se obtiene el valor:  $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{(10^{-1})^2} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ .

**Resultado:** a)  $\text{pH} = 9,46$ ; b)  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ .

**PROBLEMA 2.- Calcula el volumen de una disolución de  $\text{NaOH}$   $2,0 \text{ M}$  necesario para neutralizar  $20 \text{ mL}$  de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cuya densidad es  $1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  y su riqueza del  $96\%$ .**

Solución:

La concentración molar de un litro de disolución de ácido sulfúrico es:

$$1,84 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{96 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 18,024 \text{ M.}$$

La ecuación ajustada de la reacción de neutralización es:

$2 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ , en la que se aprecia que 2 moles de base reaccionan con 1 mol de ácido, por lo que, determinando los moles de ácido que se consumen, se conocen los de base utilizados y de ellos el volumen de base que se emplea.

Moles de ácido:  $n = M \cdot V = 18,024 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,36 \text{ moles}$ , debiéndose emplear para su neutralización  $2 \cdot 0,36 = 0,72 \text{ moles}$  de base, los cuáles se encuentran disueltos en el volumen de

$$\text{disolución: } V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,72 \text{ moles}}{2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,36 \text{ L} = 360 \text{ mL.}$$

**Resultado:**  $V = 360 \text{ mL}$ .

**PROBLEMA 3.- Para la reacción siguiente:**



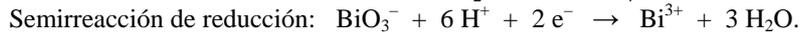
a) **Ajústala por el método del ión-electrón.**

b) **¿Cuántos gramos de bismutato potásico reaccionan con  $200 \text{ mL}$  de una disolución  $0,02 \text{ M}$  de nitrato de manganeso (II)?**

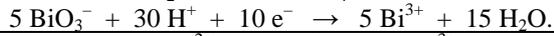
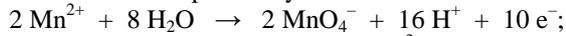
**DATOS:**  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Bi}) = 209 \text{ u}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

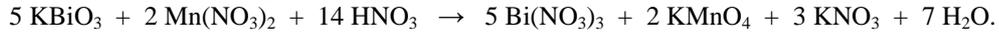
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 5, y sumándolas, se anulan los electrones compartidos y se obtiene la ecuación iónica ajustada.



$5 \text{BiO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Bi}^{3+} + 2 \text{MnO}_4^- + 7 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



b) De la estequiometría de la ecuación y de los moles de nitrato de manganeso (II) se determinan los moles de bismutato de potasio y de ellos los gramos.

moles de nitrato de manganeso =  $M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,004 \text{ moles}$ , necesitándose

emplear de bismutato:  $0,004 \text{ moles Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{5 \text{ moles KBiO}_3}{2 \text{ moles Mn}(\text{NO}_3)_2} \cdot \frac{296 \text{ g KBiO}_3}{1 \text{ mol KBiO}_3} = 2,96 \text{ g de KBiO}_3$ .

**Resultado: b) 2,96 g KBiO<sub>3</sub>.**