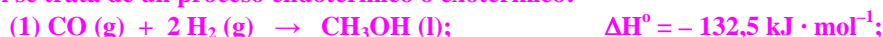


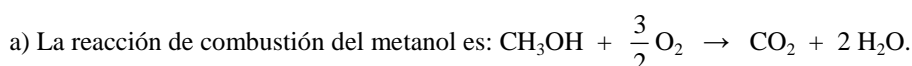
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- a) Calcula la entalpía de combustión del metanol a partir de los siguientes datos e indica si se trata de un proceso endotérmico o exotérmico:

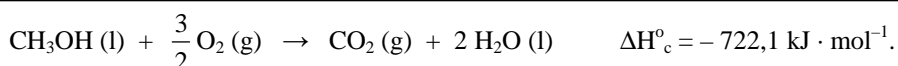
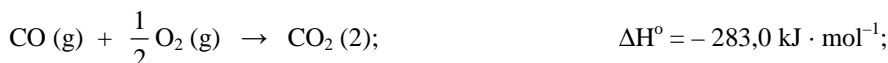
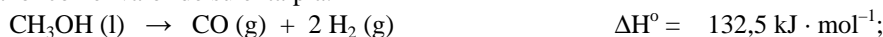


b) Si para dicho compuesto de combustión $\Delta S > 0$, indica si el proceso será o no espontáneo.

Solución:



Invirtiendo la ecuación (1), cambiando el signo a su entalpía, multiplicando por 2 la ecuación (2), incluida su entalpía, y sumando las tres ecuaciones, ley de Hess, se obtiene la ecuación de combustión del metanol con el valor de su entalpía.



b) Si $\Delta S > 0$, la variación de energía libre de la reacción: $\Delta G = \Delta S H_c^\circ - T \cdot \Delta S$ es menor que cero, pues si a una cantidad negativa se le resta otra ($-T \cdot \Delta S$ es positivo), el resultado es siempre menor que cero (negativo), por lo que la reacción es espontánea.

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ = -722,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, exotérmico; b) $\Delta G < 0$ espontáneo.

PROBLEMA 2.- a) Indica, justificando la respuesta, si el pH de la disolución que resulta de disolver cada una de las siguientes sales será ácido, básico o neutro:

1) NH_4Cl ; 2) NaCl ; 3) KCN .

b) Calcula el pH y el grado de ionización de una disolución 2 M de HCNO.

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HCNO}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

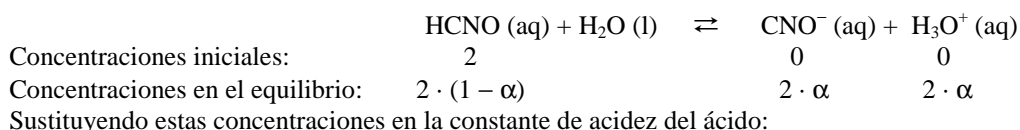
Solución:

a) 1) El anión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , no sufre hidrólisis, mientras que el catión, NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$, y por incrementarse la concentración de iones oxonios, el pH de la disolución es inferior a 7, es decir, ácido.

2) En disolución acuosa el cloruro de sodio se encuentra totalmente disociado, y ambos iones Na^+ y Cl^- , ácido y base conjugados extremadamente débil de la base y ácido fuertes NaOH y HCl , no sufren hidrólisis y, por consiguiente, la disolución tiene un $\text{pH} = 7$, es decir, es neutra.

3) El catión de la sal, K^+ , es el ácido conjugado excesivamente débil de la base muy fuerte KOH , y no se hidroliza, mientras que el anión CN^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido HCN , se hidroliza según la ecuación: $\text{CN}^- \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{HCN (aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$, en la que al aumentar la concentración de iones hidróxidos, proporciona a la disolución un $\text{pH} < 7$, es decir, básico.

b) Si el grado de disociación del ácido es α , la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



$$K_a = \frac{[CNO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCNO]} \Rightarrow 1,2 \cdot 10^{-4} = \frac{2^2 \cdot \alpha^2}{2 \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{2}} = 7,74 \cdot 10^{-3}, \text{ que expresado en tanto por ciento es } \alpha = 0,774 \%$$

El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2 \cdot 7,74 \cdot 10^{-3} = 3 - 1,19 = 1,81.$$

Resultado: a) Ácido, neutro y básico; b) $\alpha = 0,774 \%$; pH = 1,81.

PROBLEMA 3.- a) Calcula la molaridad y molalidad de la disolución de ácido sulfúrico de densidad $1,045 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y del 7 % en masa.

b) Calcula la masa de sulfato de sodio que se obtendrá si se hacen reaccionar 100 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,75 M con 10 g de nitrato de sodio. Indica cuál es el reactivo limitante.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

a) La molaridad de 1 L de disolución es:

$$1,045 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{7 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 0,746 \text{ M}$$

La masa de 1 L de disolución es: masa = $d \cdot V = 1,045 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot 1 \text{ L} = 1.045 \text{ g}$, y al contener

1 L de disolución 0,746 moles, los gramos de ácido que contiene la disolución son:

$$0,746 \text{ moles} \cdot \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 73,1 \text{ g}, \text{ y los gramos de agua son } 1.045 - 73,1 = 971,9 \text{ g}.$$

Los moles de ácido en la disolución son 0,746 y los Kg de agua 0,9719, por lo que la molalidad de la disolución es: molalidad (m) = $\frac{\text{moles}}{\text{Kg disolvente}} = \frac{0,746 \text{ moles}}{0,9719 \text{ Kg}} = 0,768$.

b) La reacción ajustada que se produce es: $H_2SO_4 + 2 NaNO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2 HNO_3$, en la que se observa una estequiometría 1 a 2, es decir, un mol de ácido sulfúrico reacciona con dos moles de nitrato de sodio para producir un mol de sulfato de sodio y dos moles de ácido nítrico.

Los moles de ácido sulfúrico que se utilizan son: $n(H_2SO_4) = M \cdot V = 0,75 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,075 \text{ moles}$.

Los moles de nitrato de sodio empleados son: $n(NaNO_3) = 10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{85 \text{ g}} = 0,118 \text{ moles}$.

Al reaccionar 2 moles de nitrato de sodio con uno de ácido sulfúrico, para que la reacción sea completa se necesitan $2 \cdot 0,075 = 0,15$ moles de nitrato de sodio, lo que pone de manifiesto que esta sal es el reactivo limitante.

Luego, de sulfato de sodio se obtendrán los moles del reactivo limitante, 0,118 moles, a los que corresponden la masa: masa (Na_2SO_4) = $0,118 \text{ moles} \cdot \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 16,76 \text{ g}$.

Resultado: a) M = 0,746; m = 0,768; b) 16,76 g.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El aluminio se obtiene por electrolisis de óxido de aluminio fundido empleando como ánodo un electrodo de carbón, Las semirreacciones que se producen son:



a) Calcula la cantidad de electricidad necesaria para obtener 0,75 Kg de aluminio.

b) ¿Cuántos gramos de carbono se consumen en el ánodo durante el proceso?

DATOS: $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) De las leyes de Faraday se deduce la expresión:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{750 \text{ g} \cdot 3 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.041.666,67 \text{ C}.$$

b) Utilizando la misma expresión: $m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 8.041.666,67 \text{ C}}{4 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 250,0 \text{ g}.$

Resultado: a) Q = 8.041.666,67 C; b) 250,0 g.

PROBLEMA 2.- a) Determina las fórmulas empírica y molecular de un compuesto orgánico C_xH_y , que contiene un 92,5 % de C y un 7,5 % de H y cuya masa molecular es $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) 120 mL de este compuesto C_xH_y , cuya densidad es $0,88 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, se utilizan como disolvente para disolver 5 g de otro compuesto químico de masa molecular $240 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si el disolvente puro se congela a $5,46 \text{ }^\circ\text{C}$, ¿cuál será la temperatura de congelación de la disolución resultante?

DATOS: Constante crioscópica: $K_c (C_xH_y) = 5,14 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$.

Solución:

a) Al ser el hidrocarburo saturado está constituido sólo por carbono e hidrógeno. Considerando 100 g del mismo, 92,5 g son de carbono y 7,5 g de hidrógeno.

En una molécula los subíndices de los átomos indica el número de ellos que hay en la molécula, o lo que es lo mismo, el número de moles de átomos que hay en un mol de moléculas. Por ello, hay que conocer los moles de carbono e hidrógeno, lo que se consigue multiplicando sus gramos por la relación de equivalencia o factor de conversión mol-gramos:

$$92,5 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos C}}{12 \text{ g C}} = 7,7 \text{ moles átomos C}; \quad 7,5 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol átomos H}}{1 \text{ g H}} = 7,5 \text{ moles átomos H}.$$

Como los subíndices no pueden ser decimales, dividiendo estos moles por el más pequeño se obtiene, si son enteros, los subíndices de cada átomo en la molécula, es decir, la fórmula empírica de la molécula del compuesto:

$$\frac{7,7}{7,5} = 1; \quad \frac{7,5}{7,5} = 1. \text{ Al ser los números obtenidos enteros, la fórmula empírica del compuesto}$$

es: CH.

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

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(CH) = 13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M[(CH)_n] = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene a partir de la relación anterior despejando n, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(CH)_n] = n \cdot M(CH) \Rightarrow n = \frac{M[(CH)_n]}{M(CH)} = \frac{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, C_6H_6 .

b) La masa de disolvente que se emplea es: masa = d · V = $0,88 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 120 \text{ mL} = 105,6 \text{ g}.$

Los moles de soluto que se disuelven son n (compuesto orgánico) = $5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{240 \text{ g}} = 0,021 \text{ moles}.$

La molalidad de la disolución es: $m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Kg disolvente}} = \frac{0,021 \text{ moles}}{0,1056 \text{ Kg}} = 0,199 \text{ m}.$

Aplicando la expresión: $\Delta T = T_c^\circ - T_c = K_c \cdot m \Rightarrow 5,46 \text{ }^\circ\text{C} - T_c = 5,14 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 0,199 \text{ m} \Rightarrow T_c = 5,46 \text{ }^\circ\text{C} - 1,02 = 4,44 \text{ }^\circ\text{C}.$

Resultado: a) CH y C_6H_6 ; b) $4,44 \text{ }^\circ\text{C}$.

PROBLEMA 3.- En un recipiente de 5 L de capacidad se introducen 0,1 moles de una sustancia A, 0,1 moles de otra sustancia B y 0,1 moles de otra C. Cuando se alcanza el equilibrio:

$2 \text{ A (g)} + \text{B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ C (g)}$ a 500 K la presión total es de 2,38 atm:

a) Calcula las concentraciones de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

b) Determina el valor de K_c a 500 K.

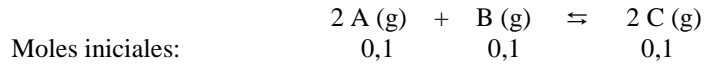
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) De los valores proporcionados se determinan los moles totales en el equilibrio. Para ello, se despejan de la ecuación de estado de los gases ideales, se sustituyen las variables por sus valores y se

$$\text{opera: } n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,38 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,29 \text{ moles.}$$

Si el equilibrio se alcanza al reaccionar la sustancia A con la B, si son x los moles de cada una que reaccionan, los iniciales y en el equilibrio de cada especie son:



$$\text{Moles en el equilibrio: } \quad 0,1 - 2 \cdot x \quad 0,1 - 2 \cdot x \quad 0,1 + 2 \cdot x.$$

$$\text{Los moles totales en el equilibrio son: } n_t = 0,29 = 0,1 - 2 \cdot x + 0,1 - 2 \cdot x + 0,1 + 2 \cdot x = 0,3 - 2 \cdot x \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{0,3 - 0,29}{2} = 0,005 \text{ moles.}$$

$$\text{La concentración de cada especie en el equilibrio es: } [\text{A}] = [\text{B}] = \frac{0,1 - 0,01}{5} = 0,018 \text{ M;}$$

$$[\text{C}] = \frac{0,1 + 0,01}{5} = 0,022 \text{ M.}$$

b) Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{0,022^2}{0,018^2 \cdot 0,018} = 82,99$$

Resultado: a) [A] = [B] = 0,018 M, [C] = 0,022 M; b) K_c = 82,99.