

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El nitruro de silicio (Si_3N_4) se puede preparar mediante la reducción de sílice, SiO_2 , con carbono (en presencia de N_2) a una temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo a la reacción no ajustada:



Si se utilizan 150 g de SiO_2 puro y 50 g de carbón cuya riqueza en carbono es del 80% en presencia de un exceso de $\text{N}_2(\text{g})$:

a) Calcula la cantidad de Si_3N_4 (en gramos) que se obtendrá mediante la reacción anterior ajustada.

b) Determina las cantidades de SiO_2 y C (en gramos) que quedarán tras completarse la reacción.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12,0\text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14,0\text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16,0\text{ u}$; $A_r(\text{Si}) = 28,1\text{ u}$.

Solución:

a) La reacción ajustada es: $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g})$.

Los moles de reactivos utilizados son: $n(\text{SiO}_2) = \frac{150\text{ g}}{60,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,5\text{ moles}$.

$n(\text{C}) = 50\text{ g carbón} \cdot \frac{80\text{ g carbón}}{100\text{ g carbón}} \cdot \frac{1\text{ mol carbón}}{12\text{ g carbón}} = 3,33\text{ moles}$.

Los moles de C necesarios para reaccionar completamente con los $2,5$ moles de SiO_2 son: $2,5$ moles $\text{SiO}_2 \cdot \frac{6\text{ moles C}}{3\text{ moles SiO}_2} = 5$ moles de C , lo que pone de manifiesto que el C es el reactivo limitante.

Luego, la cantidad de Si_3N_4 que se obtiene se determina a partir de los moles de C por ser el reactivo que se consume en su totalidad. Procediendo como antes, los gramos de Si_3N_4 que se obtienen a partir de los $3,33$ moles de C son: $3,33\text{ moles C}$.

$3,33\text{ moles C} \cdot \frac{1\text{ mol Si}_3\text{N}_4}{6\text{ moles C}} \cdot \frac{140,3\text{ g Si}_3\text{N}_4}{1\text{ mol Si}_3\text{N}_4} = 77,87\text{ g Si}_3\text{N}_4$.

b) Los moles de SiO_2 que se consumen en la reacción con los $3,33$ moles de C son:

$3,33\text{ moles C} \cdot \frac{3\text{ moles SiO}_2}{6\text{ moles C}} \cdot \frac{60,1\text{ g SiO}_2}{1\text{ mol SiO}_2} = 100,1\text{ g de SiO}_2$, quedando sin reaccionar:

$150 - 100,1 = 49,9\text{ g de SiO}_2$.

El carbono ha reaccionado en su totalidad, quedando solo el material impuro:

$50\text{ g carbón} - 3,33\text{ moles C} \cdot \frac{12\text{ g C}}{1\text{ mol C}} = 50 - 39,96 = 10,04\text{ g}$.

Resultado: a) $77,87\text{ g Si}_3\text{N}_4$; b) $49,9\text{ g de SiO}_2$.

CUESTIÓN 2.- Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción que se dan como dato al final del enunciado, responde razonadamente si cada uno de los siguientes enunciados es verdadero o falso:

a) Una barra de zinc es estable en una disolución acuosa 1 M de Cu^{2+} .

b) Al sumergir una barra de hierro en una disolución acuosa 1 M de Cr^{3+} se recubre con cromo metálico.

c) El aluminio metálico no reacciona en una disolución acuosa 1 M de HCl .

d) Una disolución acuosa 1 M de Cu^{2+} se puede guardar en un recipiente de aluminio.

DATOS: E° (en V): $[\text{H}^+(\text{ac}) / \text{H}_2(\text{g})] = 0$; $[\text{Al}^{3+}(\text{ac}) / \text{Al}(\text{s})] = -1,68$; $[\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) / \text{Zn}(\text{s})] = -0,76$; $[\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) / \text{Cr}(\text{s})] = -0,74$; $[\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) / \text{Fe}(\text{s})] = -0,44$; $[\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) / \text{Cu}(\text{s})] = 0,34$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que pueden producirse son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $E^\circ = 0,76\text{ V}$ (por ser oxidación)

Semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; $E^\circ = 0,34\text{ V}$.

Sumando las semirreacciones y potenciales, se tiene la ecuación iónica $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$, y el potencial del proceso con un valor $E_r = 1,1$ V, que al ser positivo pone de manifiesto que se produce reacción. Luego, el enunciado es falso.

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

Semirreacción de oxidación: $Fe - 2 e^- \rightarrow Fe^{2+}$; $E^\circ = 0,44$ V (por ser oxidación)

Semirreacción de reducción: $Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$; $E^\circ = -0,74$ V.

El potencial del proceso es $E_r = -0,30$ V, que al ser negativo, indica que la reacción no se produce, luego, el enunciado es falso?

c) Si se produjera reacción, las semirreacciones de oxido-reducción que se producirían son:

Semirreacción de oxidación: $Al - 3 e^- \rightarrow Al^{3+}$; $E^\circ = 1,68$ V (por ser oxidación)

Semirreacción de reducción: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$; $E^\circ = 0,00$ V.

El potencial del proceso es $E_r = 1,68$ V, lo que pone de manifiesto que hay reacción, luego, el enunciado es falso.

d) Las semirreacciones de oxido-reducción que pueden producirse son:

Semirreacción de oxidación: $Al - 3 e^- \rightarrow Al^{3+}$; $E^\circ = 1,68$ V (por ser oxidación)

Semirreacción de reducción: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$; $E^\circ = 0,34$ V.

El potencial del proceso es $E_r = 2,02$ V, lo que pone de manifiesto que hay reacción, luego, el enunciado es falso.

PROBLEMA 2.- El ácido cloroacético, $ClCH_2COOH$ (monoprótico, HA), es un irritante de la piel que se utiliza en tratamientos dermatológicos para eliminar la capa externa de la piel muerta. El valor de su constante de acidez, K_a , es $1,35 \cdot 10^{-3}$.

a) Calcula el pH de una disolución de ácido cloroacético de concentración 0,1 M.

b) Según la normativa europea, el pH para este tipo de tratamiento cutáneo no puede ser menor de 1,5. Calcula los gramos de $ClCH_2COOH$ que deben contener 100 mL de una disolución acuosa de este ácido para que su pH sea 1,5.

DATOS: $A_r(H) = 1,0$; $A_r(C) = 12,0$; $A_r(O) = 16,0$; $A_r(Cl) = 35,5$.

Solución:

a) Suponiendo que es "x" la concentración de ácido cloroacético que se ioniza, al inicio y en el equilibrio, la concentración de las distintas especies es:

	$ClCH_2COOH$ (ac)	$+ H_2O$ (ac)	\rightleftharpoons	$ClCH_2COO^-$ (ac)	$+ H_3O^+$ (ac)
Concentración inicial:	0,1			0	0
Concentración equilibrio:	$0,1 - x$			x	x

Llevando las concentraciones a la constante ácida y resolviéndola ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene para "x" el valor:

$$K_a = \frac{[ClCH_2COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[ClCH_2COOH]} \Rightarrow 1,35 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,1 - x}, \text{ despreciando } x \text{ en el denominador por}$$

ser muy pequeño frente a 0,1, se tiene para x el valor: $x = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-4}} = 1,16 \cdot 10^{-2}$ M, que corresponde a la concentración de los iones oxonios, H_3O^+ , siendo el pH de la disolución: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1,16 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 1,16 = 2 - 0,064 = 1,936$.

b) Si el pH ha de ser 1,5, la concentración de iones oxonios será: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-2} = 3,16 \cdot 10^{-2}$ M.

Llamando C_0 a la concentración inicial del ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio, sabiendo que la de iones oxonios es $3,16 \cdot 10^{-2}$ M, son:

	$ClCH_2COOH$ (ac)	$+ H_2O$ (ac)	\rightleftharpoons	$ClCH_2COO^-$ (ac)	$+ H_3O^+$ (ac)
Concentraciones en equilibrio:	$C_0 - 3,16 \cdot 10^{-2}$			$3,16 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$

que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido cloroacético y operando, sale para C_0 :

$$K_a = \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]} \Rightarrow 1,35 \cdot 10^{-3} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-2})^2}{C_o - 3,16 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow C_o = \frac{3,16^2 \cdot 10^{-4} + 3,16 \cdot 1,35 \cdot 10^{-5}}{1,35 \cdot 10^{-5}} =$$

0,77 M. En los 100 mL de disolución habrán $\frac{0,77 \text{ moles}}{L} \cdot \frac{1L}{1.000mL} \cdot 100mL = 0,077 \text{ moles}$, a los que

corresponden la masa: $0,077 \text{ moles} \cdot \frac{94,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 7,28 \text{ g de ClCH}_2\text{COOH}$.

Resultado: a) pH = 1,936; b) 7,28 g de ClCH₂COOH.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En el laboratorio se puede obtener fácilmente yodo, I₂ (s), haciendo reaccionar yoduro de potasio, KI (ac), con agua oxigenada, H₂O₂ (ac), en presencia de un exceso de ácido clorhídrico, HCl (ac), de acuerdo con la reacción (no ajustada):



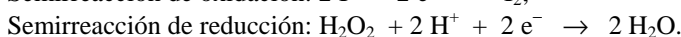
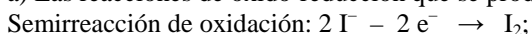
a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la ecuación química global ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

b) Si se mezclan 150 mL de una disolución 0,2 M de KI (en medio ácido) con 125 mL de otra disolución ácida conteniendo H₂O₂ (ac) en concentración 0,15 M, calcula la cantidad (en gramos) de yodo obtenida.

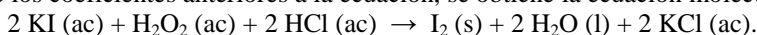
DATOS: Ar (I) = 126,9.

Solución:

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



Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones, se obtienen la ecuación iónica ajustada: $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; completando la reacción con las sustancias HCl y KCl, y llevando los coeficientes anteriores a la ecuación, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



b) Primero se comprueba cuál de los reactivos se encuentra por defecto.

Moles de KI: $n(\text{KI}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,03 \text{ moles}$.

Moles de H₂O₂: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = M \cdot V = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,125 \text{ L} = 0,0187 \text{ moles}$.

Como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de yoduro de potasio reaccionan con un mol de agua oxigenada, se deduce que el reactivo limitante (se encuentra por defecto) es el yoduro de potasio, luego, los moles de yodo que se obtienen en el proceso son los mismos que de agua oxigenada gastada, es decir, $n(\text{I}_2) = 0,015 = \text{moles}$, a los que corresponden la masa:

$$0,015 \text{ moles} \cdot \frac{253,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,81 \text{ g de I}_2.$$

Resultado: b) 3,81 g de I₂.

CUESTIÓN 2.- Razona el efecto que tendrá sobre la cantidad de Cl₂ (g) formada, cada una de las siguientes acciones realizadas sobre una mezcla de los cuatro componentes en equilibrio.



a) Aumentar la temperatura de la mezcla a presión constante.

b) Reducir el volumen del recipiente a temperatura constante.

c) Añadir O₂ (g) a temperatura y volumen constantes.

d) Eliminar parte del H₂O (g) formado a temperatura y volumen constantes.

Solución:

a) Si la reacción es exotérmica y se aumenta la temperatura, el calor proporcionado es absorbido por el sistema, que restablece el equilibrio realizando la reacción endotérmica, es decir, el sistema vuelve a recuperar el equilibrio desplazándose hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de Cl₂ que se forma.

b) Si se reduce el volumen del reactor disminuye su capacidad, contrarrestando el sistema la alteración producida desplazando el equilibrio hacia donde aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha, produciendo más cantidad de Cl_2 (g).

c) Al añadir O_2 (g) aumenta su concentración, contrarrestando el sistema la alteración que se produce consumiendo O_2 (g) y HCl (g) para formar H_2O (g) y Cl_2 (g) hasta conseguir un nuevo estado de equilibrio; es decir, el sistema evoluciona desplazándose hacia la derecha produciendo más cantidad de cloro (g).

b) La disminución de la concentración de agua la contrarresta el sistema consumiendo HCl (g) y O_2 (g), para producir H_2O (g) y Cl_2 (g) hasta conseguir un nuevo estado de equilibrio; es decir, el sistema evoluciona desplazándose hacia la derecha con producción de más cantidad de Cl_2 (g).

PROBLEMA 2.- El hidrógeno carbonato de sodio, NaHCO_3 (s), se utiliza en algunos extintores químicos secos ya que los gases producidos en su descomposición extinguen el fuego. El equilibrio de descomposición del NaHCO_3 (s) puede expresarse como:



Para estudiar este equilibrio en el laboratorio, 200 g de NaHCO_3 (s) se depositaron en un recipiente cerrado de 25 L de volumen, en el que previamente se ha hecho el vacío, y que se calentó hasta alcanzar la temperatura 110 °C. La presión en el interior del recipiente, una vez alcanzado el equilibrio, fue de 1,646 atmósferas. Calcula:

a) La cantidad (en g) de NaHCO_3 (s) que queda en el extintor tras alcanzarse el equilibrio a 110 °C.

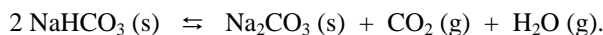
b) El valor de las constantes de equilibrio K_p y K_c a esta temperatura.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

a) La reacción de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio ajustada es:



Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente las sustancias gaseosas intervienen en la constante de equilibrio, y por existir el mismo número de moles de sustancias gaseosas, agua y dióxido de carbono, la presión total en el interior del recipiente es la suma de las presiones parciales de cada gas, es

decir, la presión parcial de cada gas es la mitad de la presión total, $\frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$.

Llevando esta presión a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando el número de moles y operando, se obtiene su valor, a partir del cual se determinan los moles y masa del NaHCO_3 que se descomponen. Los moles de H_2O o CO_2 en los que se descompone el NaHCO_3 son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \text{ o } \text{H}_2\text{O}.$$

Como por cada 2 moles de NaHCO_3 que se descompone se forma un mol de H_2O y un mol de CO_2 , los gramos de NaHCO_3 que se descomponen:

$$0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} = 2,92 \text{ g de } \text{NaHCO}_3.$$

Luego, en el extintor queda sin descomponer $200 \text{ g} - 2,92 \text{ g} = 197,08 \text{ g}$ de NaHCO_3 .

b) Llevando las presiones parciales anteriormente calculadas a la constante de equilibrio K_p y operando se obtiene su valor: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,481 \text{ atm} \cdot 0,481 \text{ atm} = 0,231 \text{ atm}^2$.

De la relación existente entre las constantes de equilibrio K_p y K_c , se determina el valor de ésta. El valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$.

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,231 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^2} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}.$$

También se puede resolver el problema calculando los moles de CO_2 y H_2O de la ecuación de estado de los gases ideales; la mitad de ellos es de CO_2 y la otra mitad de H_2O . Conocido los moles y el

volumen en el que se encuentran, se halla la concentración de cada uno, se lleva a la expresión de K_c para determinar su valor y de la relación anterior se obtiene el valor de K_p .

Resultado: a) 197,08 g de NaHCO_3 ; b) $K_p = 0,231$; $K_c = 7,58 \cdot 10^{-5}$.