

*PROBLEMAS Y
CUESTIONES
DE LAS
OLIMPIADAS
DE QUÍMICA*



**VII. PROBLEMAS
FASES LOCALES**

**SERGIO MENARGUES
FERNANDO LATRE**

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los, cada vez más escasos, estudiantes de 2º de bachillerato que eligen las opciones de “Ciencias de la Naturaleza y de la Salud” y “Tecnología”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no sólo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de los exámenes propuestos en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de licenciaturas del área de Ciencia y Tecnología. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan los exámenes correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2008) así como otros exámenes correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido sólo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar

este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones son de respuestas múltiples y se han clasificado por materias, de forma que al final de cada bloque de cuestiones se indican las soluciones correctas. Los problemas se presentan completamente resueltos. En la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema. En las cuestiones y en los problemas se ha indicado la procedencia y el año.

Las cuestiones procedentes de Castilla y León han sido enviadas por José A. Cruz Hernández.

Las cuestiones procedentes de Extremadura han sido enviadas por Pedro Márquez Gallardo.

Las cuestiones procedentes de Cádiz han sido enviadas por Pilar González.

Las cuestiones procedentes de Canarias han sido enviadas por Juan A. Domínguez.

Las cuestiones procedentes de Galicia han sido enviadas por Luis F. Rodríguez Vázquez.

Finalmente, los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Los autores

PROBLEMAS de las FASES LOCALES de las OLIMPIADAS DE QUÍMICA**OLIMPIADAS de QUÍMICA de la REGIÓN de MURCIA**

(Problemas enviados por Juan Rubio Lara)

1. Por análisis de un compuesto orgánico líquido se determina que contiene 18,60 % de carbono, 1,55 % de hidrógeno, 24,81 % de oxígeno y el resto de cloro.
a) Determinar la fórmula empírica del compuesto.

El porcentaje de cloro en ese compuesto es:

$$100 \% \text{ compuesto} - (18,60 \% \text{ C} + 1,55 \% \text{ H} + 24,81 \% \text{ O}) = 55,04 \% \text{ Cl}$$

$$18,60 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 1,550 \text{ mol C}$$

$$1,55 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 1,550 \text{ mol H}$$

$$24,81 \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1,551 \text{ mol O}$$

$$55,04 \text{ g Cl} \frac{1 \text{ mol Cl}}{35,5 \text{ g Cl}} = 1,550 \text{ mol Cl}$$

Al existir el mismo número de moles de átomos de cada uno de los elementos, la fórmula empírica está formada por un átomo de cada uno de ellos :
(CHOCl)_n

Al evaporar 1,29 gramos de dicha sustancia en un recipiente cerrado, a la temperatura de 197°C y presión atmosférica normal, éstos ocupan un volumen de 385 cm³.
b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Para conocer la fórmula molecular es necesario determinar previamente la masa molar del compuesto. A partir de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$M_r = \frac{1,29 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (197 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 385 \text{ cm}^3 \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3}} = 129,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

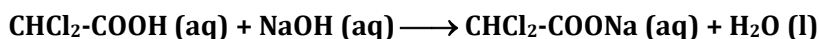
$$129,1 \text{ g} = n \left(1 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 1 \text{ mol Cl} \frac{35,5 \text{ g Cl}}{1 \text{ mol Cl}} + 1 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} + 1 \text{ mol O} \frac{16 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} \right)$$

Se obtiene n = 2, por tanto, fórmula molecular es **C₂H₂O₂Cl₂**.

Al disolver 2,064 gramos del compuesto, en estado líquido, en agua destilada suficiente para obtener 500 mL de disolución, se detecta que ésta tiene carácter ácido; 50 cm³ de ella se neutralizan con 32 cm³ de una disolución obtenida al disolver 2 g de hidróxido de sodio puro en agua destilada, hasta conseguir 1 litro de disolución.
c) Escriba la posible ecuación química correspondiente a la reacción entre las sustancias e indique el número de moles de cada una de ellas que han reaccionado.

Dada la fórmula molecular C₂H₂O₂Cl₂, y teniendo en cuenta que se trata de un compuesto ácido, su fórmula semidesarrollada podría ser CHCl₂-COOH.

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:



Como la reacción es mol a mol, el número de moles que reaccionan de ambas especies es el mismo.

La concentración de la disolución de NaOH es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{2 \text{ g NaOH} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}}}{1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

El número de moles de NaOH que se neutralizan es:

$$n_{\text{NaOH}} = 32 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \cdot 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentración de la disolución de CHCl₂-COOH es:

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{2,064 \text{ g CHCl}_2\text{COOH} \frac{1 \text{ mol CHCl}_2\text{COOH}}{129 \text{ g CHCl}_2\text{COOH}}}{500 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}} = 0,032 \text{ M}$$

El número de moles de CHCl₂-COOH que se neutralizan es:

$$n_{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} = 50 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \cdot 0,032 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d) ¿Cuál es el pH de la disolución de hidróxido de sodio?

El NaOH es una base fuerte que se encuentra completamente dissociada en iones, por lo tanto, $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$:



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (0,05) = 1,3$$

$$\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$$

(O.Q.L. Murcia 1997)

2. Ante la denuncia presentada en la Oficina de Consumo Municipal respecto al contenido de la conocida "bombona" de butano, ya que se teme que contenga una mezcla de este gas y propano, se hace analizar una de ellas. Para ello se toma una muestra gaseosa de 60 cm³, se introducen en un recipiente adecuado y se le añaden 600 cm³ de oxígeno; se provoca la combustión completa y se obtiene un volumen final de mezcla gaseosa de 745 cm³.

Las medidas de los volúmenes anteriores se realizaron bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, siendo éstas tales que todas las especies químicas implicadas se encontraban en estado gaseoso.

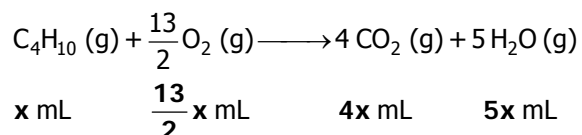
¿Contenía propano la muestra? Razone su respuesta.

Partiendo de las siguientes suposiciones:

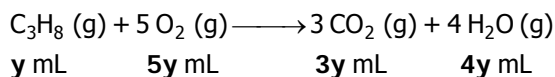
- Suponiendo que la "bombona" contiene $\begin{cases} x \text{ mL de C}_4\text{H}_{10} \\ y \text{ mL de C}_3\text{H}_8 \end{cases}$
- Suponiendo que al final de la reacción quedan z mL de O₂ sin reaccionar.

Aplicando la ley de Gay-Lussac de las combinaciones volumétricas y escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión del butano y propano (se indican las cantidades, en volumen, consumidas de reactivos y formadas de productos).

Combustión del butano



Combustión del propano



Se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$\begin{cases} x + y = 60 & (\text{mezcla inicial : C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_8) \\ 9x + 7y + z = 745 & (\text{mezcla final : CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \text{ sobrante}) \\ 6,5x + 5y + z = 600 & (\text{O}_2 \text{ introducido}) \end{cases}$$

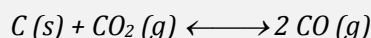
Se obtiene

$$\begin{cases} x = 50 \text{ mL de C}_4\text{H}_{10} \\ y = 10 \text{ mL de C}_3\text{H}_8 \\ z = 225 \text{ mL de O}_2 \end{cases}$$

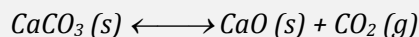
Como se observa, **la muestra contenía propano.**

(O.Q.L. Murcia 1997)

3. A temperaturas elevadas el carbono y el dióxido de carbono reaccionan según la ecuación química en equilibrio:



El carbonato de calcio también se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación química:



A 1000 K, la constante de equilibrio K_p para la primera reacción vale 1,72 atm, mientras que para la segunda $K_c = 0,006 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En un recipiente se introducen cantidades suficientes de carbono y de carbonato de calcio, ambos sólidos, se cierra herméticamente y se calienta hasta 1000 K. Calcular, una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de cada uno de los gases presentes en el recipiente, la presión total a la que está sometido éste, y las concentraciones de todas las especies gaseosas.

Dato: El volumen ocupado por la mezcla de gases en equilibrio es de 10 litros.

Considerando que en el equilibrio existen $\begin{cases} x \text{ moles de CO} \\ y \text{ moles de CO}_2 \end{cases}$

Considerando que se trata de gases ideales, la constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p1} , es:

$$K_{p1} = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{\frac{yRT}{V}} = \frac{x^2}{y} \frac{RT}{V} = 1,72$$

La constante de equilibrio de la segunda reacción, K_{c2} , es:

$$K_{c2} = [CO_2] = \frac{y}{V} = 0,006$$

de esta última ecuación se obtiene:

$$y = 0,006 \cdot 10 = 0,06 \text{ mol CO}_2$$

Sustituyendo este valor en la ecuación de K_{p1} :

$$x = \sqrt{1,72 \frac{V}{RT} y} = \sqrt{1,72 \frac{10}{0,082 \cdot 1000} 0,06} = 0,112 \text{ mol CO}$$

Las presiones parciales son:

$$p_{CO} = \frac{xRT}{V} = \frac{0,112 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,92 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{yRT}{V} = \frac{0,06 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,492 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla:

$$p_t = p_{CO_2} + p_{CO} = 0,492 + 0,92 = 1,412 \text{ atm}$$

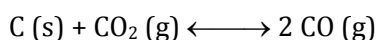
Las concentraciones de las especies gaseosas se calculan a partir de las correspondientes presiones parciales utilizando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$[\text{CO}_2] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{0,492 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,006 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{0,92 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,0112 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

Otra forma de resolver el problema pero sin utilizar el volumen sería:

si las cantidades de CaCO_3 y C son suficientes, se formará CO_2 para mantener este equilibrio de disociación del CaCO_3 y conseguir que se alcance el siguiente:



La constante de equilibrio para la segunda reacción, K_{p_2} , es:

$$K_{p_2} = p_{\text{CO}_2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la ecuación:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

En este caso se cumple:

$$K_{p_2} = K_{c_2} (RT) = 0,006 \cdot (0,082 \cdot 1000) = 0,492$$

La presión parcial del CO_2 :

$$p_{\text{CO}_2} = K_{p_2} = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

La constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p_1} , es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

La presión parcial del CO_2 :

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{K_{p_1} \cdot p_{\text{CO}_2}} = \sqrt{0,492 \cdot 1,72} = \mathbf{0,92 \text{ atm}}$$

La presión total de la mezcla:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 0,492 + 0,92 = \mathbf{1,412 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Murcia 1997)

4. De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, la energía de los diferentes niveles electrónicos de los átomos hidrogenoides (un átomo hidrogenoide es aquel que posee un solo electrón, como por ejemplo el He^+ , el Li^{2+} , etc.) viene dada, en eV, por

$$E_n = \frac{-13,6 Z^2}{n^2},$$

donde Z representa el número de protones del núcleo.

Suponga las especies hidrogenoides He^+ y Be^{3+} , y que ambas se encuentran en su estado electrónico fundamental. Según el modelo de Bohr:

a) ¿En cuál de ellas giraría el electrón más rápidamente?

En el modelo de Bohr:

$$\left. \begin{aligned} \frac{m v^2}{r} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} \\ m v r &= n \frac{h}{2\pi} \end{aligned} \right\} \text{de ahí se obtiene} \quad \left\{ \begin{aligned} v &= \frac{Z e^2}{2 h \epsilon_0} \frac{1}{n} \\ r &= \frac{h^2 \epsilon_0}{Z \pi m e^2} n^2 \end{aligned} \right.$$

Para ambas especies $n = 1$, luego **la velocidad** con la que gira el electrón **es directamente proporcional al valor de Z** , luego **gira más rápido el electrón del Be^{3+}** .

b) ¿Cuál sería la relación entre las velocidades de ambos electrones?

Aplicando la ecuación obtenida en el apartado anterior:

$$\frac{v_{\text{Be}^{3+}}}{v_{\text{He}^{2+}}} = \frac{\frac{Z_{\text{Be}^{3+}} e^2}{2 h \epsilon_0} \frac{1}{n}}{\frac{Z_{\text{He}^{2+}} e^2}{2 h \epsilon_0} \frac{1}{n}} = \frac{Z_{\text{Be}^{3+}}}{Z_{\text{He}^{2+}}} = \frac{4}{2} = 2$$

c) ¿Cuál de los dos electrones describirá órbitas más próximas al núcleo?

Para ambas especies $n = 1$, luego **el radio** de la órbita en la que gira el electrón **es inversamente proporcional al valor de Z** :

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{Z \pi m e^2} n^2$$

Por lo tanto, **describe órbitas más próximas al núcleo el electrón del Be^{3+}** .

(O.Q.L. Murcia 1997)

5. Se dispone de 6,5 g de disolución acuosa de hidróxido de litio (LiOH) de 1,07 de densidad relativa y 0,08 de fracción molar en LiOH.

Calcular:

a) La molalidad de la disolución.

Previamente, se calculan las cantidades de soluto y disolvente contenidas en una disolución de LiOH de fracción molar 0,08 (tomando como base de cálculo una cantidad de disolución tal que el número de moles de LiOH más el número de moles de H₂O sea la unidad). Por lo tanto, existirán 0,08 moles de LiOH por cada 0,92 moles de H₂O.

$$\left. \begin{array}{l} 0,08 \text{ mol LiOH} \frac{24 \text{ g LiOH}}{1 \text{ mol LiOH}} = 1,92 \text{ g LiOH} \\ 0,92 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 16,56 \text{ g H}_2\text{O} \end{array} \right\} \rightarrow 18,48 \text{ g disolución}$$

Las cantidades de LiOH y H₂O contenidas en los 6,5 g de disolución son:

$$6,5 \text{ g disolución} \frac{1,92 \text{ g LiOH}}{18,48 \text{ g disolución}} = 0,675 \text{ g LiOH}$$

$$6,5 \text{ g disolución} - 0,675 \text{ g LiOH} = 5,825 \text{ g H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{0,675 \text{ g LiOH}}{5,825 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mol LiOH}}{24 \text{ g LiOH}} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 4,83 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

b) La concentración en % en peso.

$$\frac{0,675 \text{ g LiOH}}{6,5 \text{ g disolución}} 100 = 10,4\% \text{ LiOH}$$

c) La molaridad de la misma.

$$\frac{0,675 \text{ g LiOH}}{6,5 \text{ g disolución}} \frac{1 \text{ mol LiOH}}{24 \text{ g LiOH}} \frac{1,07 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 4,63 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

d) ¿Cuántos gramos de agua habrá que añadir a la citada cantidad de disolución para que la fracción molar en LiOH sea ahora 0,04?

La nueva disolución contiene la misma cantidad de LiOH y **n** moles de H₂O:

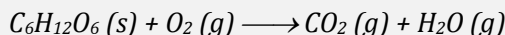
$$\frac{0,675 \text{ g LiOH} \frac{1 \text{ mol LiOH}}{24 \text{ g LiOH}}}{0,675 \text{ g LiOH} \frac{1 \text{ mol LiOH}}{24 \text{ g LiOH}} + n \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,04 \quad \text{se obtiene} \quad n = 0,675 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Como la disolución ya contiene 5,825 g de H₂O, la masa de esta sustancia a añadir es:

$$0,675 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} - 5,825 \text{ g H}_2\text{O} = 6,325 \text{ g H}_2\text{O}$$

(O.Q.L. Murcia 1998)

6. Los alimentos que comemos sufren un proceso de degradación en nuestro organismo por el que le proporcionan a éste la energía necesaria para el crecimiento y las funciones vitales. La ecuación de combustión de la glucosa es la que mejor describe el proceso.



Si la cantidad de alimentos que una persona consume al día equivale a una ingesta de 856 g de glucosa, calcula:

a) La masa de CO_2 que se produce como consecuencia de la combustión de tal cantidad de glucosa.

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la glucosa es:



El número de moles de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ es:

$$856 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 4,76 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Relacionando $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ con CO_2 :

$$4,76 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{6 \text{ mol } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{44 \text{ g } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = \mathbf{1255,5 \text{ g } \text{CO}_2}$$

b) La energía que se suministra al organismo.

Datos. $\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) = -1260$; $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -241,8$

La entalpía de combustión de la glucosa puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = \left[6 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol } \text{CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-1260 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right] = \mathbf{-2551,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

La energía suministrada:

$$4,76 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-2551,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \mathbf{-12135 \text{ kJ}}$$

c) El volumen de aire, medido a 17°C y 770 Torr, que se necesita para la total combustión de la cantidad indicada.

(El aire contiene un 21 % en volumen de oxígeno)

Relacionando $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ con O_2 :

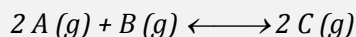
$$4,76 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{6 \text{ mol } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 28,53 \text{ mol } \text{O}_2$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V = \frac{28,53 \text{ mol O}_2 \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 17) \text{ K}}{770 \text{ Torr} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}}} \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = \mathbf{3189 \text{ L aire}}$$

(O.Q.L. Murcia 1998)

7. En un recipiente de 5 litros de capacidad se introducen 0,1 mol de una sustancia A, 0,1 mol de otra sustancia B y 0,1 mol de otra C. El sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 500 K, de acuerdo a la ecuación química:



siendo entonces la presión en el recipiente de 2,38 atm.

Se sabe que K_c está comprendida entre 100 y 150.

Con estos datos:

a) Razonar en qué sentido evolucionará la reacción hasta que alcance el equilibrio.

Previamente, se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[C]^2}{[A]^2 [B]} = \frac{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2 \left(\frac{0,1}{5}\right)} = 50 < K_c$$

Como $Q_c < K_c$ la reacción evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe aumentar el numerador de Q_c y disminuir su denominador. **La reacción evoluciona hacia la formación de C.**

b) Calcular las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	A	B	C
$n_{\text{iniciales}}$	0,1	0,1	0,1
$n_{\text{transformados}}$	2x	x	—
n_{formados}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,1 - 2x	0,1 - x	0,1 + 2x
$n_t = (0,1 - 2x) + (0,1 - x) + (0,1 + 2x) = 0,3 - x$			

Conociendo la presión en el equilibrio se puede determinar el valor de x, aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$2,38 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L} = (0,3 - x) \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 500 \text{ K}$$

se obtiene, $x = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A] = \frac{0,1 - 2x}{5} = \frac{(0,1 - 2 \cdot 9,76 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[B] = \frac{0,1 - x}{5} = \frac{(0,1 - 9,76 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C] = \frac{0,1 + 2x}{5} = \frac{(0,1 + 2 \cdot 9,76 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

c) Determinar el valor exacto de K_c .

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2 [B]} = \frac{(2,39 \cdot 10^{-2})^2}{(1,61 \cdot 10^{-2})^2 (1,80 \cdot 10^{-2})} = \mathbf{122,2}$$

d) ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio?

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_A = [A]RT = 1,61 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500 \text{ K} = \mathbf{0,66 \text{ atm}}$$

$$p_B = [B]RT = 1,80 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500 \text{ K} = \mathbf{0,74 \text{ atm}}$$

$$p_C = [C]RT = 2,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500 \text{ K} = \mathbf{0,98 \text{ atm}}$$

e) Calcular el valor de K_p .

$$K_p = \frac{(p_C)^2}{(p_A)^2 (p_B)} = \frac{0,98^2}{0,66^2 \cdot 0,74} = \mathbf{2,98}$$

(O.Q.L. Murcia 1998)

8. En un recipiente cerrado se encuentra una cierta cantidad de hidrógeno atómico en estado gaseoso. Eventualmente se producen colisiones reactivas de estos átomos para formar moléculas H_2 , proceso que transcurre con desprendimiento de energía. Suponga que se produce una de estas colisiones y que la molécula de H_2 formada recibe toda la energía liberada en la reacción en forma de energía cinética traslacional. Considere ahora que esta molécula (para la que ignoraremos cualquier otra contribución energética) choca con un átomo de hidrógeno cediéndole, en todo o en parte, su energía cinética. Si el átomo de hidrógeno se encuentra en su estado electrónico fundamental, ¿sería posible el paso a un estado electrónico excitado como consecuencia de esta colisión?

Datos:

Constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocidad de la luz, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Rydberg, $R = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$,

Número de Avogadro, $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Energía de disociación del hidrógeno molecular = $458 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La energía liberada en la formación de una molécula de H_2 :

$$458 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécula}} = 7,60 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Relacionando esta energía con la correspondiente a un salto cuántico:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$7,60 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 3,8238 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \frac{1 \text{ cm}^{-1}}{100 \text{ m}^{-1}} = 38238 \text{ cm}^{-1}$$

La ecuación correspondiente a un salto cuántico es:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Considerando que el átomo se encuentra en su estado fundamental ($n_1 = 1$) para que se produzca un salto electrónico es necesario que la energía aportada ($1/\lambda$) haga que $n_2 \geq 2$.

$$38238 = 109677,6 \left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{se obtiene} \quad n_2 = 1,24$$

Como se observa, $1,24 < 2$, por lo tanto, con la energía liberada en la formación de una molécula de H_2 **el electrón no puede pasar a un estado electrónico excitado.**

Suponga ahora que un átomo de hidrógeno, en un estado electrónico excitado (por ejemplo, $n = 3$) regresa al nivel fundamental mediante la emisión de un fotón, ¿podría ese fotón disociar una molécula de H_2 ?

La energía del fotón liberado en el salto electrónico desde el nivel cuántico 3 al 1 es:

$$\Delta E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} = h c R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Sustituyendo los valores del salto:

$$\Delta E = (6,63 \cdot 10^{-34}) (3 \cdot 10^8) (10967760) \left(1 - \frac{1}{3^2} \right) = 1,94 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Comparando esta energía con la correspondiente a la disociación de la molécula de H₂:

$$1,94 \cdot 10^{-18} \frac{\text{J}}{\text{molécula}} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécula}}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 1167,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Como se observa, 1167,7 kJ > 458 kJ, por lo tanto, con la **energía** correspondiente al **fotón emitido** al pasar el electrón desde el nivel **n = 3** hasta el nivel **n = 1** **sí es posible disociar la molécula de H₂**.

(O.Q.L. Murcia 1998)

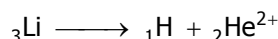
9. Imagine un proceso en el que los átomos de litio, Li, emitieran rayos α (partículas de He^{2+}). Basándose solamente en la energía de los electrones descrita por el modelo de Bohr:

a) Juzgue si en dicho proceso se absorbe o se desprende energía y en qué medida (determínelo cuantitativamente).

Dato: La energía correspondiente a cada una de las órbitas (según el modelo de Bohr) viene dada por la expresión:

$$E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

El proceso propuesto es:



Teniendo en cuenta que la partícula α se emite y que las estructuras electrónicas son:

- Li $\rightarrow 1s^2 2s^1$, luego $Z = 3$ y $n = 2$
- H $\rightarrow 1s^1$, luego $Z = 1$ y $n = 1$

la variación de energía asociada al proceso es:

$$\Delta E = E_{\text{H}} - E_{\text{Li}} = \left(-13,6 \frac{Z^2}{n^2} \right)_{\text{H}} - \left(-13,6 \frac{Z^2}{n^2} \right)_{\text{Li}} = 13,6 \left(\frac{3^2}{2^2} - \frac{1^2}{1^2} \right) = 17 \text{ eV}$$

Como se observa, $\Delta E > 0$, luego se trata de un **proceso endotérmico**.

b) ¿Cómo sería la diferencia entre las energías de ionización del átomo de litio y de la especie resultante?

La energía de ionización de un átomo, I, corresponde al salto electrónico desde $n_1 =$ valor del número cuántico principal del electrón diferenciador hasta $n_2 = \infty$.

$$I = \Delta E = E_{\infty} - E_n = \left(-13,6 \frac{Z^2}{\infty^2} \right) - \left(-13,6 \frac{Z^2}{n^2} \right) = 13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

Las energías de ionización y su diferencia son:

$$\left. \begin{array}{l} I(\text{Li}) = 13,6 \frac{3^2}{2^2} = 30,6 \text{ eV} \\ I(\text{H}) = 13,6 \frac{1^2}{1^2} = 13,6 \text{ eV} \end{array} \right\} \quad I(\text{Li}) - I(\text{H}) = 30,6 \text{ eV} - 13,6 = 17 \text{ eV}$$

Valor que coincide con la variación de energía asociada al proceso del apartado anterior.

c) Calcule la relación porcentual que existiría entre el tamaño de la especie resultante y el tamaño del átomo de litio.

La ecuación que proporciona el tamaño de los átomos en el modelo de Bohr es:

$$r = k \frac{n^2}{Z}$$

siendo k una constante, Z el número atómico del elemento y n el número cuántico principal del electrón diferenciador.

La relación entre el tamaño del átomo de H y el de Li es:

$$\frac{r_{\text{H}}}{r_{\text{Li}}} = \frac{k \frac{1^2}{1}}{k \frac{2^2}{3}} = \frac{3}{4}$$

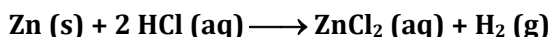
Se obtiene:

$$r_{\text{H}} = \frac{3}{4} r_{\text{Li}}$$

(O.Q.L. Murcia 1999)

10. Para determinar la riqueza de una muestra de cinc se toman 50 g de ella y se tratan con una disolución de ácido clorhídrico de densidad $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y 35 % en peso de HCl, necesitándose para la completa reacción del cinc contenido en la muestra, 129 cm^3 de dicha disolución.
a) Establecer la ecuación química correspondiente a la reacción que tiene lugar.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:



b) Determinar la molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.

Llamando D_{HCl} a la disolución de HCl de riqueza 35% y tomando como base de cálculo 100 g de disolución de HCl:

$$\frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g } D_{\text{HCl}}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1,18 \text{ g } D_{\text{HCl}}}{1 \text{ cm}^3 D_{\text{HCl}}} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 D_{\text{HCl}}}{1 \text{ L } D_{\text{HCl}}} = \mathbf{11,3 \text{ M}}$$

c) Hallar el porcentaje de cinc en la muestra.

El número de moles de HCl que reaccionan es:

$$129 \text{ cm}^3 D_{\text{HCl}} \cdot \frac{11,3 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ cm}^3 D_{\text{HCl}}} = 1,46 \text{ mol HCl}$$

Para calcular la riqueza de la muestra se relacionan los moles de HCl y Zn:

$$1,46 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 47,6 \text{ g Zn}$$

$$\frac{47,6 \text{ g Zn}}{50 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \mathbf{95,3\% \text{ Zn}}$$

d) ¿Qué volumen de hidrógeno, recogido a 27°C y a la presión de 710 mmHg, se desprenderá durante el proceso?

Relacionando HCl con H_2 :

$$1,46 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,73 \text{ mol } \text{H}_2$$

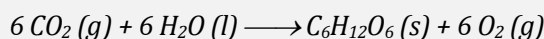
Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V = \frac{0,73 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 27) \text{ K}}{710 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = \mathbf{19,2 \text{ L } \text{H}_2}$$

(O.Q.L. Murcia 1999)

11. Mediante la fotosíntesis las plantas transforman el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniendo la energía necesaria de la luz solar.

Considerando la reacción:



y sabiendo que a 25°C y 1 atm:

	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$	$\text{O}_2 (\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-393,5	-285,8	-1273,3	0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	213,6	69,9	212,1	205

En estas condiciones, determinar:

a) La energía solar mínima necesaria para la formación de 9 g de glucosa por fotosíntesis.

La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esa reacción se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.



$$\Delta H_r^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta H_r^\circ = \left[1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-1260 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right] - \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] = 2802,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La energía necesaria es:

$$9 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{2802,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \mathbf{140,1 \text{ kJ}}$$

b) ¿Se trata de un proceso espontáneo? Razone y fundamente su respuesta.

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Como ΔH° ya es conocido, se calcula ΔS° a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma S^\circ_{\text{productos}} - \Sigma S^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta S_r^\circ = \left[1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{212,1 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \text{ mol O}_2 \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol O}_2} \right] - \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{69,9 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}_2} \right] = -258,9 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

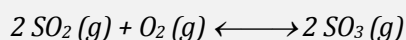
La variación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ = 2802,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \left(-258,9 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 2879,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0$$

Como se observa, $\Delta G^\circ > 0$, por lo tanto, se trata de **un proceso NO espontáneo**.

(O.Q.L. Murcia 1999)

12. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de SO_2 y 1 mol de O_2 . Se calienta el sistema hasta 1000 K, alcanzándose el equilibrio:



Por análisis volumétrico de la mezcla se determinó que el 63% era SO_3 . Calcular:

a) La composición de la mezcla gaseosa a 1000 K.

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{\text{iniciales}}$	2	1	—
$n_{\text{transformados}}$	2x	x	—
n_{formados}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 - 2x$	$1 - x$	2x
$n_t = (2 - 2x) + (1 - x) + 2x = 3 - x$			

Sabiendo que en el equilibrio el 63% de la mezcla es SO_3 se puede determinar el valor de x:

$$\frac{\text{moles } \text{SO}_3}{\text{moles totales}} = \frac{2x}{3 - x} = \frac{63}{100} \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,72 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$2 \cdot 0,72 \text{ mol } \text{SO}_3 = \mathbf{1,44 \text{ mol } \text{SO}_3}$$

$$1 \text{ mol } \text{O}_2 - 0,72 \text{ mol } \text{O}_2 = \mathbf{0,28 \text{ mol } \text{O}_2}$$

$$2 \text{ mol } \text{SO}_2 - 2 \cdot 0,72 \text{ mol } \text{SO}_2 = \mathbf{0,56 \text{ mol } \text{SO}_2}$$

b) La presión parcial de cada gas en la mezcla en equilibrio,

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_{\text{SO}_3} = [\text{SO}_3]RT = \frac{1,44 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{11,81 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = [\text{O}_2]RT = \frac{0,28 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{2,30 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2]RT = \frac{0,56 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{4,59 \text{ atm}}$$

c) Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

La constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = \frac{11,81^2}{4,59^2 \cdot 2,30} = \mathbf{2,88}$$

La constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{1,44}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,56}{10}\right)^2 \left(\frac{0,28}{10}\right)} = \mathbf{236,2}$$

(O.Q.L. Murcia 1999)

13. Si fuese aplicable el modelo atómico de Bohr, calcule cuál debería ser la segunda energía de ionización para el litio, de acuerdo con dicho modelo.

Dato: La energía de ionización del hidrógeno es $2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

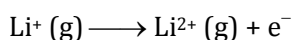
La energía de ionización del hidrógeno es:

$$I_{\text{H}} = 2,179 \cdot 10^{-18} \frac{\text{J}}{\text{átomo}} \frac{\text{L átomo}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 1312 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La expresión que permite calcular la energía de ionización de un elemento es:

$$I_x = 1312 \frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

La segunda ionización del litio es:



La estructura electrónica del Li^+ es $1s^2$, por lo tanto, $n = 1$.

Como el Li^+ no es un átomo hidrogenoide será necesario calcular su carga nuclear efectiva. Al electrón $1s^2$ sólo le apantalla el electrón $1s^1$, por lo que aplicando la segunda regla de Slater para el cálculo de constantes de apantallamiento:

"Para cada electrón con n igual al electrón apantallado la contribución es 0,35 por cada electrón apantallado, excepto para el 1s que dicha contribución es 0,31".

Por lo tanto, se obtiene que la constante de apantallamiento para el Li^+ es 0,31.

La carga nuclear efectiva se obtiene restando a la carga nuclear la constante de apantallamiento, en este caso:

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma = 3 - 0,31 = 2,69$$

Sustituyendo los valores obtenidos en la expresión de la energía de ionización:

$$I_{\text{Li}^+} = 1312 \frac{2,69^2}{1^2} = 9494 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Este valor es superior al encontrado en la bibliografía para la segunda energía de ionización del litio, 7297 kJ/mol , lo cual quiere decir que el modelo de Bohr no es aplicable en este caso.

(O.Q.L. Murcia 2000)

14. Se dispone de una disolución (Disolución A) de ácido clorhídrico del 36% en peso y densidad $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

a) Calcular el volumen que hay que añadir de esta disolución a 1 litro de otra disolución de ácido clorhídrico del 12% en peso y densidad $1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para que la disolución resultante sea exactamente del 25% en peso.

■ Llamando D_B a la disolución diluida de HCl (12%), 1 L de la tiene una masa de:

$$1000 \text{ mL } D_B \frac{1,06 \text{ g } D_B}{1 \text{ mL } D_B} = 1060 \text{ g } D_B$$

que contienen

$$1060 \text{ g } D_B \frac{12 \text{ g HCl}}{100 \text{ g } D_B} = 127,2 \text{ g HCl}$$

■ Llamando D_A a la disolución de HCl concentrada (36%), $x \text{ cm}^3$ de la misma:

$$x \text{ mL } D_A \frac{1,18 \text{ g } D_A}{1 \text{ mL } D_A} = 1,18 x \text{ g } D_A$$

que contienen

$$1,18 x \text{ g } D_A \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g } D_A} = 0,4248 x \text{ g HCl}$$

Al mezclar las disoluciones se debe obtener una disolución de concentración 25% en masa de HCl:

$$\frac{(127,2 + 0,4248 x) \text{ g HCl}}{(1060 \text{ g } D_B + 1,18 x \text{ g } D_A) \text{ g HCl } 25\%} 100 = 25\%$$

Se obtiene, $x = 1062 \text{ mL } D_A$ (HCl 36%).

b) ¿Qué volumen de la disolución A hay que añadir a 500 mL de otra disolución de ácido clorhídrico 0,92 M para que la nueva disolución resulte exactamente 1 M?

■ Llamando D_C a la disolución diluida de HCl 0,92 M, el número de moles de HCl contenidos en 500 mL en la misma es:

$$500 \text{ mL } D_C \frac{0,92 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL } D_C} = 0,46 \text{ mol HCl}$$

■ Siendo D_A la disolución de HCl concentrada (36%), el número de moles contenidos en y mL de la misma:

$$y \text{ mL } D_A \frac{1,18 \text{ g } D_A}{1 \text{ mL } D_A} \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g } D_A} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 1,164 \cdot 10^{-2} y \text{ mol HCl}$$

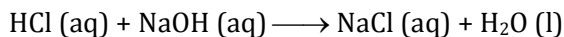
Al mezclar las disoluciones se debe obtener una disolución de concentración 1 M:

$$\frac{(0,46 + 1,164 \cdot 10^{-2} y) \text{ mol HCl}}{\left(0,500 + \frac{y}{1000}\right) \text{ L HCl } 1 \text{ M}} = 1 \text{ M}$$

Se obtiene, $y = 3,8 \text{ mL } D_A$ (HCl 36%).

c) ¿Qué volumen de la disolución A se necesita para neutralizar 50 mL de una disolución de hidróxido de sodio que contiene 100 g·L⁻¹?

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre HCl y NaOH es:



Llamando D_{NaOH} a la disolución de NaOH de concentración 100 g/L, el número de moles de NaOH que contiene es:

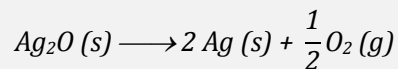
$$50 \text{ mL } D_{\text{NaOH}} \frac{100 \text{ g NaOH}}{10^3 \text{ mL } D_{\text{NaOH}}} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,125 \text{ mol NaOH}$$

Relacionando NaOH con la disolución A:

$$0,125 \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g } D_A}{36 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL } D_A}{1,18 \text{ g } D_A} = 10,7 \text{ mL } D_A$$

(O.Q.L. Murcia 2000)

15. Para la descomposición del óxido de plata, a 298 K y 1 atm, según la ecuación química:



se sabe que $\Delta H = -30,6 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 60,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Calcule:

a) El valor de ΔG para esa reacción.

La variación de energía libre de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\Delta G^\circ = -30,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left(60,2 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = -48,5 \text{ kJ}$$

b) La temperatura a la que $\Delta G = 0$. (Suponga que ΔH y ΔS no cambian con la temperatura y que se sigue estando a 1 atm).

Despejando T en la expresión anterior cuando $\Delta G = 0$:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-30,6 \text{ kJ}}{60,2 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}} = -508 \text{ K}$$

c) La temperatura a la que será espontánea la reacción.

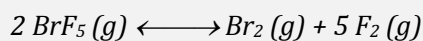
Como se observa en el apartado anterior **se obtiene un valor absurdo de la temperatura** lo cual quiere decir que **la reacción es espontánea a cualquier temperatura**.

Se trata de un proceso en el que en el sistema:

- **disminuye la energía** (proceso exotérmico), y
- **aumenta el desorden**.

(O.Q.L. Murcia 2000)

16. A temperaturas elevadas el pentafluoruro de bromo (BrF_5) se descompone rápidamente de acuerdo a la ecuación química:



En un recipiente herméticamente cerrado, de 10,0 L, se inyectaron 0,1 moles del pentafluoruro y se dejó que el sistema alcanzase el equilibrio calentándolo hasta 1500 K. Si en el equilibrio la presión de los gases encerrados en el recipiente era de 2,12 atm, calcular:

a) El número total de moles gaseosos existentes en el equilibrio.

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	BrF_5	Br_2	F_2
$n_{\text{iniciales}}$	0,1	—	—
$n_{\text{transformados}}$	2x	—	—
n_{formados}	—	x	5x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,1 - 2x	x	5x
$n_t = (0,1 - 2x) + x + 5x = 0,1 + 4x$			

Mediante la aplicación de la ecuación de estado de los gases ideales se puede determinar el valor de x:

$$2,12 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L} = (0,1 + 4x) \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1500 \text{ K}$$

Se obtiene, $x = 0,0181 \text{ mol}$.

$$n_t = 0,1 + 4 \cdot 0,0181 = \mathbf{0,173 \text{ mol}}$$

b) El número de moles de cada gas.

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$0,1 \text{ mol BrF}_5 - 2 \cdot 0,0181 \text{ mol BrF}_5 = \mathbf{0,0638 \text{ mol BrF}_5}$$

$$4 \cdot 0,0181 \text{ mol F}_2 = \mathbf{0,0904 \text{ mol F}_2}$$

$$\mathbf{0,0181 \text{ mol Br}_2}$$

c) Las presiones parciales correspondientes a cada gas.

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_{\text{BrF}_5} = [\text{BrF}_5] RT = \frac{0,0638 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,785 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Br}_2} = [\text{Br}_2] RT = \frac{0,0181 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,2225 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{F}_2} = [\text{F}_2] RT = \frac{0,0904 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{1,1125 \text{ atm}}$$

d) Los valores de K_c y K_p a la citada temperatura.

La constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{F}_2]^5}{[\text{BrF}_5]^2} = \frac{\left(\frac{0,0181}{10}\right)\left(\frac{0,0904}{10}\right)^5}{\left(\frac{0,0638}{10}\right)^2} = 2,7 \cdot 10^{-9}$$

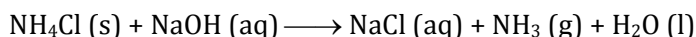
La constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{Br}_2})(p_{\text{F}_2})^5}{(p_{\text{BrF}_5})^2} = \frac{0,2225 \cdot 1,1125^5}{0,785^2} = 0,615$$

(O.Q.L. Murcia 2000)

17. Una muestra de 3 g, mezcla de cloruro de amonio (NH_4Cl) y cloruro de sodio (NaCl) se disuelve en 60 cm^3 de una disolución de hidróxido de sodio que contiene $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH . Se hierve la disolución resultante hasta conseguir el desprendimiento de todo el amoníaco formado. El exceso de NaOH se valora, hasta neutralización, con 24 cm^3 de una disolución de ácido sulfúrico que contiene $39,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 .
Calcule el contenido de cloruro de amonio en la muestra original.

La ecuación química correspondiente a la reacción entre NaOH y NH_4Cl es:



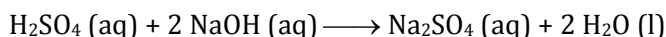
Los moles de NaOH que reaccionan con NH_4Cl se obtienen mediante la diferencia de los moles totales y los consumidos con H_2SO_4 .

■ Moles totales de NaOH

$$60 \text{ cm}^3 D_{\text{NaOH}} \frac{26 \text{ g NaOH}}{10^3 \text{ cm}^3 D_{\text{NaOH}}} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,039 \text{ mol NaOH}$$

■ Moles en exceso de NaOH (reaccionados con H_2SO_4)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre H_2SO_4 y NaOH es:



Llamando $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ a la disolución de H_2SO_4 de concentración $39,5 \text{ g/L}$:

$$24 \text{ cm}^3 D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{39,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{10^3 \text{ cm}^3 D_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0,0193 \text{ mol NaOH}$$

■ Moles de NaOH que reaccionan con NH_4Cl

$$0,039 \text{ mol NaOH}_{(\text{total})} - 0,0193 \text{ mol NaOH}_{(\text{exceso})} = 0,0197 \text{ mol NaOH}_{(\text{reacción})}$$

Relacionando NaOH y NH_4Cl :

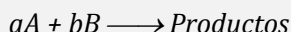
$$0,0197 \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NaOH}} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 1,05 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1,05 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{3 \text{ g mezcla}} 100 = 35\% \text{ NH}_4\text{Cl}$$

(O.Q.L. Murcia 2001)

18. Con el objeto de identificar la cinética de una reacción del tipo:



se determinaron en el laboratorio las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de concentración de los reactivos, siempre en las mismas condiciones de P y T; la siguiente tabla muestra los valores de cada uno de los parámetros medidos.

Experiencia	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,02	0,01	0,00044
2	0,02	0,02	0,00176
3	0,04	0,02	0,00352
4	0,04	0,04	0,01408

a) Encuentre el valor del orden de la reacción respecto del reactivo A, del B, y el total.

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$r = k [A]^x [B]^y$$

siendo $\begin{cases} x \rightarrow \text{orden de la reacción respecto del reactivo A} \\ y \rightarrow \text{orden de la reacción respecto del reactivo B} \end{cases}$

Dividiendo la velocidad de la experiencia 4 entre la de la experiencia 3:

$$\frac{r_4}{r_3} \rightarrow \frac{0,01408}{0,00352} = \frac{k (0,04)^x (0,04)^y}{k (0,04)^x (0,02)^y} \text{ se obtiene } 2^2 = 2^y \rightarrow y = 2$$

Dividiendo la velocidad de la experiencia 3 entre la de la experiencia 2:

$$\frac{r_3}{r_2} \rightarrow \frac{0,00352}{0,00176} = \frac{k (0,04)^x (0,02)^y}{k (0,02)^x (0,02)^y} \text{ se obtiene } 2^1 = 2^x \rightarrow x = 1$$

Orden total de la reacción = $x + y = 1 + 2 = 3$

b) Determine la constante de velocidad de esta reacción.

Haciendo los cálculos con los datos del experimento 4:

$$k = \frac{r_4}{[A]^x [B]^y} = \frac{0,01408}{0,04 \cdot 0,04^2} = 220 M^{-2} s^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene:

Experiencia	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)	k ($M^{-2} \cdot s^{-1}$)
1	0,02	0,01	0,00044	220
2	0,02	0,02	0,00176	220
3	0,04	0,02	0,00352	220
4	0,04	0,04	0,01408	220

En caso de que los valores obtenidos en cada experimento para la constante de velocidad no hubiesen sido los mismos, se habría calculado el valor medio de los mismos.

c) Sabiendo que la constante de velocidad se multiplica por 74 cuando la temperatura a la que se realiza la reacción pasa de 300 a 400 K, calcule la energía de activación.

Siendo

$$\begin{cases} k_1 = k & \text{para } T_1 = 300 \text{ K} \\ k_2 = 74k & \text{para } T_2 = 400 \text{ K} \end{cases}$$

Aplicando la ecuación de Arrhenius:

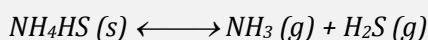
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 74 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 42,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Murcia 2001)

19. El hidrógenosulfuro de amonio, $NH_4HS (s)$, es un compuesto inestable que se descompone fácilmente en amoníaco, $NH_3 (g)$, y sulfuro de hidrógeno, $H_2S (g)$.



Se conocen los siguientes datos termodinámicos, a $25^\circ C$:

Compuesto	$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
$NH_4HS (s)$	-156,9	113,4
$NH_3 (g)$	-45,9	192,6
$H_2S (g)$	-20,4	205,6

a) Justifique, adecuadamente, si en las condiciones indicadas el proceso es exotérmico o endotérmico.

La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta H_r^\circ = \left[1 \text{ mol } H_2S \frac{-20,4 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2S} + 1 \text{ mol } NH_3 \frac{-45,9 \text{ kJ}}{\text{mol } NH_3} \right] - \left[1 \text{ mol } NH_4HS \frac{-156,9 \text{ kJ}}{\text{mol } NH_4HS} \right] = 90,6 \text{ kJ}$$

Como se observa, $\Delta H_r^\circ > 0$, por lo que se trata de un **proceso endotérmico**.

b) Justifique, adecuadamente, si en las condiciones indicadas el proceso es espontáneo o no espontáneo.

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular el valor de ΔG° que se obtiene mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Como ΔH° ya es conocido, se calcula ΔS° a partir de las entropías molares de productos y reactivos.

$$\Delta S_r^\circ = \sum S^\circ_{\text{productos}} - \sum S^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta S_r^\circ = \left[1 \text{ mol } H_2S \frac{205,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } H_2S} + 1 \text{ mol } NH_3 \frac{192,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } NH_3} \right] - \left[1 \text{ mol } NH_4HS \frac{113,4 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } NH_4HS} \right] = 284,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Sustituyendo los valores calculados se obtiene el valor de ΔG_r° :

$$\Delta G_r^\circ = 90,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left(284,8 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 5,7 \text{ kJ}$$

Como se observa, $\Delta G_r^\circ > 0$, por lo tanto, se trata de un **proceso no espontáneo**.

c) Determine la constante de equilibrio K_p para esta reacción a $25^\circ C$.

Dato: $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot K$.

La relación entre K_p y la energía libre de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

despejando K_p :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-5,7}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}} = \mathbf{0,1}$$

d) Suponga que se coloca 1,00 mol de NH_4HS (s) en un recipiente vacío de 25,00 litros y se cierra éste. ¿Cuál será la presión reinante en el recipiente cuando se haya llegado al equilibrio a la temperatura de 25°C?

Nota: Considere despreciable el volumen de NH_4HS (s).

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
$n_{\text{iniciales}}$	1,00	—	—
$n_{\text{transformados}}$	x	—	—
n_{formados}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	x	x

De la tabla se deduce que:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = p$$

La constante K_p :

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} = p^2$$

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0,1} = 0,316 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = p + p = 2p = 2 \cdot 0,316 = \mathbf{0,632 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Murcia 2001)

20. Al hacer incidir una cierta radiación sobre átomos de un mismo elemento se observa un espectro de emisión, entre cuyas líneas aparecen las correspondientes a las frecuencias $6,028 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ y $2,098 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Determine:

a) La naturaleza de los átomos irradiados.

Suponga aplicable el modelo atómico de Bohr. Se cumple $E = -13,2 (Z^2/n^2) \text{ eV}$.

Dato: $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

La ecuación para calcular la energía correspondiente a un salto electrónico es:

$$\Delta E = -13,2 \frac{Z^2}{n_2^2} - \left(-13,2 \frac{Z^2}{n_1^2} \right) = 13,2 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{para un espectro de emisión}$$

$$\begin{cases} n_1 = \text{nivel de llegada} \\ n_2 = \text{nivel de partida} \end{cases}$$

En el caso de la línea que aparece a $6,028 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$:

$$\lambda_1 = \frac{6,028 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 498 \text{ nm}$$

Ese valor de longitud de onda aparece dentro de la zona VIS del EEM (400-700 nm), por lo que se trata de una línea que corresponde a un salto de un determinado nivel cuántico hasta el nivel $n_1 = 2$ (Serie de Balmer).

En el caso de la línea que aparece a $2,098 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$:

$$\lambda_1 = \frac{2,098 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 1430 \text{ nm}$$

Ese valor de longitud de onda aparece dentro de la zona IR del EEM, muy cerca de la región VIS ($> 700 \text{ nm}$), por lo que probablemente se trata de una línea que corresponde a un salto de un determinado nivel cuántico hasta el nivel $n_1 = 3$ (Serie de Paschen).

Las energías, en eV, correspondientes a dichas frecuencias se calculan mediante la expresión:

$$\Delta E = h \nu$$

donde, h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la línea

$$6,028 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 24,96 \text{ eV}$$

$$2,098 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 8,69 \text{ eV}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de la energía correspondiente a un salto electrónico, se puede obtener el valor de Z , la naturaleza de los átomos irradiados, y n_2 , nivel desde el que se produce el salto electrónico de los átomos irradiados.

$$24,96 = 13,2 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{y} \quad 8,69 = 13,2 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene que $n_2 \cong 5$ y $Z = 3$:

- los electrones saltan desde el nivel cuántico $n_2 = 5$, y

- los átomos irradiados corresponden al elemento de $Z = 3$.

b) La frecuencia de la radiación incidente.

La radiación incidente debe proporcionar la energía para calcular realizar el salto electrónico desde el estado fundamental, $n_1 = 1$, hasta el estado excitado correspondiente al nivel cuántico $n_2 = 5$.

Se calcula previamente la energía del salto, que tendrá signo positivo ya que para excitar el átomo éste debe absorber energía:

$$\Delta E = 13,2 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 13,2 \cdot 3^2 \left(1 - \frac{1}{5^2} \right) = 114,048 \text{ eV}$$

$$114,048 \text{ eV} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot 6,028 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 1,825 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

La frecuencia es:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1,825 \cdot 10^{-17} \text{ J}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 2,754 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$$

c) El tamaño de los átomos excitados.

Datos: En su estado fundamental, el átomo de hidrógeno tiene un radio de $0,529 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

La ecuación que proporciona el tamaño de los átomos en el modelo de Bohr es:

$$r = 0,529 \frac{n^2}{Z}$$

Los átomos excitados del elemento de $Z = 3$ corresponden al valor de $n = 5$:

$$r = 0,529 \frac{5^2}{3} \text{ \AA} \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} = 4,408 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

(O.Q.L. Murcia 2001)

21. Sabiendo que la energía del electrón del átomo del hidrógeno, en su estado fundamental, es -13,6 eV, calcule:

a) La energía de ionización de los 4 primeros átomos hidrogenoides en su estado no excitado. Suponga aplicable el modelo atómico de Bohr a cualquier átomo hidrogenoide.

(Consideraremos átomos hidrogenoides a los que disponen de un electrón y un cierto número de protones).

Dato: $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

La ionización de un átomo hidrogenoide supone el salto electrónico desde $n_1 = 1$ hasta $n_2 = \infty$. Teniendo en cuenta que la energía de un electrón en un nivel cuántico viene dada por la expresión:

$$E = -\frac{13,6 Z^2}{n^2}$$

La energía de ionización será:

$$\begin{aligned} I = E_{\infty} - E_1 &= -\frac{13,6 Z^2}{\infty^2} - \left(-\frac{13,6 Z^2}{1^2} \right) = 13,6 Z^2 \text{ (eV)} = \\ &= 13,6 Z^2 \frac{\text{eV}}{\text{at}} \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{\text{eV}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \frac{\text{L at}}{\text{mol}} = 1312 Z^2 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

Las energías de ionización de los cuatro primeros átomos hidrogenoides serán:

$$I(1) = 1312 \cdot 1^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{1312 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$I(2) = 1312 \cdot 2^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{5248 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$I(3) = 1312 \cdot 3^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{11808 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$I(4) = 1312 \cdot 4^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{20992 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

b) ¿Cuál de estos 4 átomos puede tener un electrón con mayor velocidad? Incluya la posibilidad de cualquier estado de excitación.

En el modelo de Bohr:

$$\left. \begin{aligned} \frac{m v^2}{r} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} \\ m v r &= n \frac{h}{2\pi} \end{aligned} \right\} \rightarrow v = \frac{Z e^2}{2 h \epsilon_0} \frac{1}{n}$$

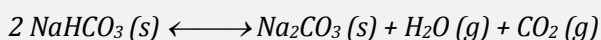
Para los átomos hidrogenoides $n = 1$, y si se establece la comparación entre átomos hidrogenoides que se encuentran en un estado excitado tal que el valor de n es el mismo para todos ellos, la velocidad de un electrón en cualquiera de estos átomos sólo depende del valor de Z . Por lo tanto, se mueve con **mayor velocidad el electrón** que se encuentre en el **átomo hidrogenoide con mayor valor de Z** .

c) Cada uno de estos átomos está caracterizado por un espectro de emisión en el cual existen varias líneas comunes a todos ellos. De éstas, ¿cuál es la energía correspondiente a la línea de frecuencia más alta?

La **frecuencia más alta** corresponde al **salto electrónico** entre los niveles cuánticos $n_1 = 1$ a $n_2 = \infty$. La **energía** de ese salto electrónico **coincide** con la **energía de ionización** del átomo según se ha demostrado en el apartado a).

(O.Q.L. Murcia 2002)

22. El hidrógenocarbonato de sodio (NaHCO_3) se descompone al suministrarle la energía calorífica suficiente, de acuerdo a la ecuación química



Una muestra de 100 g de NaHCO_3 se coloca en un recipiente cerrado de 5 litros de capacidad y se calienta hasta 160°C , temperatura a la que se descompone el hidrógenocarbonato de sodio. Después de alcanzarse el equilibrio queda algo de hidrógenocarbonato de sodio sin descomponer, siendo la presión en el recipiente de 7,76 atm.

a) ¿Cuántos moles de agua se han formado?

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	H_2O	CO_2
$n_{\text{iniciales}}$	n	—	—	—
$n_{\text{transformados}}$	2x	—	—	—
n_{formados}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

A partir de la presión, se puede obtener el número de moles de gas, ya que, el número total de moles de gas en el equilibrio viene dado por los moles de CO_2 y de H_2O formados:

$$n_{\text{gas}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = x + x = 2x$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$7,76 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L} = 2x \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 160) \text{ K}$$

Se obtiene, $x = \mathbf{0,546 \text{ mol H}_2\text{O}}$

b) ¿Cuántos gramos de hidrógenocarbonato de sodio quedarán sin descomponer?

La masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer en el equilibrio se obtiene a partir del número de moles. Siendo $n_{\text{NaHCO}_3} = (n - 2x)$:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 - 2 (0,546) \text{ mol NaHCO}_3 \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{\text{mol NaHCO}_3} = \mathbf{8,3 \text{ g NaHCO}_3}$$

c) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p y calcule su valor para las condiciones indicadas.

La constante K_p :

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

y de la tabla de moles se deduce que:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

La presión total de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = p + p = 2p$$

$$p = \frac{p_t}{2} = \frac{7,76}{2} = 3,88 \text{ atm}$$

sustituyendo:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} = p^2 = 3,88^2 = 15,1$$

d) *¿Cuál habría sido la presión en el recipiente si en vez de colocar 100 g hubiésemos colocado 110 g de hidrógenocarbonato de sodio y lo hubiésemos calentado hasta la temperatura indicada?*

Si la **temperatura permanece constante**, el valor de **la constante de equilibrio no cambia**, luego **la presión en el recipiente sería la misma**.

La única diferencia estaría en la cantidad de NaHCO_3 que permanecería en el equilibrio. Al haberse introducido inicialmente 10 g más de esta sustancia, en el equilibrio aparecerían esos 10 g de más.

(O.Q.L. Murcia 2002)

23. Un laboratorio dedicado al estudio de los efectos de los productos químicos en el cuerpo humano ha establecido que no se puede sobrepasar la concentración de 10 ppm de HCN en el aire durante 8 horas seguidas si se quieren evitar riesgos para la salud.

Sabiendo que una dosis letal de cianuro de hidrógeno en el aire (según el índice Merck) es de 300 mg de HCN por kg de aire, a temperatura ambiente, calcule:

a) ¿A cuántos mg de HCN por kg de aire equivalen las 10 ppm?

Datos:

Composición media del aire en volumen: 79% de nitrógeno y 21% de oxígeno.

1 ppm = 1 cm³/m³.

La dosis de HCN en el aire es:

$$10 \text{ ppm HCN} = 10 \frac{\text{cm}^3 \text{ HCN}}{\text{m}^3 \text{ aire}}$$

Para pasar de m³ de aire a kg de aire se precisa su masa molar. Sabiendo que su composición media en volumen es 79% de nitrógeno y 21% de oxígeno y que, de acuerdo con la ley de Avogadro, ésta coincide con la composición molar:

$$\frac{79 \text{ mol N}_2 \frac{28 \text{ g N}_2}{\text{mol N}_2} + 21 \text{ mol O}_2 \frac{32 \text{ mol O}_2}{\text{mol O}_2}}{100 \text{ mol aire}} = 28,84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa V L, en determinadas condiciones de p y T, se puede obtener la razón molar del HCN en aire:

$$10 \frac{\text{cm}^3 \text{ HCN}}{\text{m}^3 \text{ aire}} \frac{\text{m}^3 \text{ aire}}{10^3 \text{ L aire}} \frac{1 \text{ L HCN}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ HCN}} \frac{\text{V L aire}}{1 \text{ mol aire}} \frac{1 \text{ mol HCN}}{\text{V L HCN}} = 10^{-5} \frac{\text{mol HCN}}{\text{mol aire}}$$

Pasando de razón molar a razón másica:

$$10^{-5} \frac{\text{mol HCN}}{\text{mol aire}} \frac{1 \text{ mol aire}}{28,84 \text{ g aire}} \frac{27 \text{ g HCN}}{1 \text{ mol HCN}} \frac{10^3 \text{ g aire}}{\text{kg aire}} \frac{10^3 \text{ mg HCN}}{\text{g HCN}} = 9,4 \frac{\text{mg HCN}}{\text{kg aire}}$$

b) ¿Qué fracción de dosis letal representan las 10 ppm?

Relacionando las 10 ppm con la dosis letal:

$$\frac{9,4 \frac{\text{mg HCN}}{\text{kg aire}}}{300 \frac{\text{mg HCN}}{\text{kg aire}}} 100 = 3,12\%$$

c) Si se considera que la dosis letal del HCN en sangre equivale a una concentración de 1,1 mg por kg de peso, ¿qué volumen de una disolución de HCN 0,01 M se debe administrar a una cobaya de laboratorio de 335 gramos de peso para su fallecimiento?

El número de moles de HCN en la sangre de la cobaya para alcanzar la dosis letal:

$$1,1 \frac{\text{mg HCN}}{\text{kg}} 0,335 \text{ kg} \frac{1 \text{ g HCN}}{10^3 \text{ mg HCN}} \frac{1 \text{ mol HCN}}{27 \text{ g HCN}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol HCN}$$

Relacionando la dosis letal en sangre en la cobaya con la disolución:

$$1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol HCN} \frac{10^3 \text{ mL HCN } 0,01 \text{ M}}{0,01 \text{ mol HCN } 0,01 \text{ M}} = 1,4 \text{ mL HCN } 0,01 \text{ M}$$

(O.Q.L. Murcia 2002)

24. El análisis elemental de un compuesto determinó que éste estaba formado únicamente por carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Por combustión de una muestra del mismo se recogieron 72,68 litros de una mezcla de gases formada por CO_2 , H_2O y N_2 y oxígeno sobrante, medidos a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. El análisis volumétrico de dicha mezcla arrojó los siguientes resultados: 27,74% de dióxido de carbono, 48,53% de agua y 6,93% de nitrógeno.

a) Determinar la fórmula empírica del compuesto.

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar, así se puede calcular el número de moles de átomos de cada elemento:

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{27,74 \text{ mol CO}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 20,16 \text{ mol C}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{48,53 \text{ mol H}_2\text{O}}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 70,54 \text{ mol H}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{6,93 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{2 \text{ mol N}}{1 \text{ mol N}_2} = 10,07 \text{ mol N}$$

Se divide el número de moles de cada elemento por la menor de estas cantidades para saber cuántos átomos de cada elemento se combinan con uno del que se encuentre en menor proporción

$$\left. \begin{array}{l} \frac{20,16 \text{ mol C}}{10,07 \text{ mol N}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\ \frac{70,54 \text{ mol H}}{10,07 \text{ mol N}} = 7 \frac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Fórmula empírica : } (\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_n$$

b) Sabiendo que la densidad del compuesto, en estado gaseoso, es $1,80 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, cuando la presión es de 748 Torr y la temperatura de 27°C , ¿cuál es su fórmula molecular?

La ecuación de estado de los gases ideales permite calcular la masa molar de la sustancia problema:

$$M_r = \frac{1,80 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 27) \text{ K}}{748 \text{ Torr} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}}} = 45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Con la masa molar y la fórmula empírica se obtiene la fórmula molecular:

$$n = \frac{45 \text{ g}}{\left(2 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol C}}\right) + \left(7 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{\text{mol H}}\right) + \left(1 \text{ mol N} \frac{14 \text{ g N}}{\text{mol N}}\right)} = 1$$

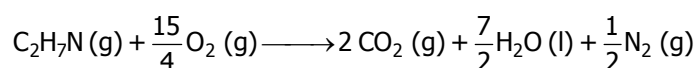
La fórmula molecular de la sustancia es $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.

c) Se sabe que las entalpías de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son, en condiciones estándar, -394,76 y -286,75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, y que en la combustión de 32,25 g del compuesto, también en condiciones estándar, se desprenden 1249,82 kJ. ¿Cuál es la entalpía de formación del compuesto en dichas condiciones?

La entalpía de combustión de la sustancia es:

$$\Delta H_c^\circ = \frac{-1249,82 \text{ kJ}}{32,25 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}} \frac{45 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}}{\text{mol C}_2\text{H}_7\text{N}} = -1743,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ es:



La entalpía de combustión de una reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$-1743,9 \text{ kJ} = \left[\frac{7}{2} \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286,75 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-394,76 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[\Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_7\text{N} \right]$$

Se obtiene, $\Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_7\text{N} = -49,25 \text{ kJ/mol}$.

(O.Q.L. Murcia 2002)

25. La propulsión de vehículos teniendo como combustible hidrógeno se presenta actualmente como la alternativa, respecto al motor de explosión clásico, con mayores posibilidades de éxito inmediato. Las principales ventajas que se plantean son la cantidad prácticamente ilimitada de combustible que puede estar disponible y los residuos no contaminantes del proceso. Todo el sistema se basa en hacer reaccionar hidrógeno gaseoso (H_2) con oxígeno gaseoso (O_2) para obtener agua (que sería el único producto del proceso).

Imaginemos que un ingeniero industrial, que intenta diseñar el mencionado sistema de propulsión, le pide ayuda dado que carece de los conocimientos químicos necesarios. ¿Sería capaz de resolver todas sus interrogantes?

a) Para empezar, le dice que ha encontrado en una tabla los siguientes datos:

Bloque de datos A

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -237,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = -163,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Bloque de datos B

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -228,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

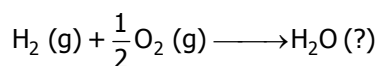
$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = -44,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Él sabe que uno de estos conjuntos de datos corresponde al proceso en el que el agua aparece en forma gaseosa y el otro al que el agua se produce en forma líquida, ¿pero cuál corresponde a cuál? Razónelo.

Nota: Asuma que los valores de ΔH_f° y ΔS_f° no varían en el rango de temperaturas de trabajo y que siempre vamos a poder mantener las condiciones estándar de reactivos y productos.

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del H_2 (g) es:



En el **bloque A se registra un descenso de entropía**, ΔS_A° , de $163,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es **mayor** que el registrado en el bloque B, ΔS_B° , de $44,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto quiere decir que los datos del bloque A **corresponden a la formación de H_2O (l)**, mientras que los datos del bloque B corresponden a H_2O (g).

Si se tiene en cuenta la entalpía, en el **bloque A se registra un variación de entalpía**, ΔH_A° , de $-285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es **mayor** que el registrado en el bloque B, ΔH_B° , de $-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la diferencia entre ambos valores es $44,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor positivo que quiere decir que en el cambio de estado se absorbe calor, por lo tanto, los **datos del bloque A corresponden a la formación de H_2O (l)**, mientras que los del bloque B corresponden a H_2O (g).

b) A continuación le pide que le aclare por qué es interesante esta reacción para obtener energía y que le diga cuánta energía se puede obtener de cada kg de combustible en cada uno de los procesos.

La **combustión del H_2 produce H_2O** , sustancia que **no produce contaminación** ambiental, por lo que desde este punto de vista, se puede decir que el **H_2 es un combustible limpio**.

■ Bloque A

$$\frac{1000 \text{ g } H_2}{1 \text{ kg } H_2} \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ g } H_2} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2} = -1,429 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } H_2}$$

■ Bloque B

$$\frac{1000 \text{ g } H_2}{1 \text{ kg } H_2} \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ g } H_2} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2} = -1,209 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } H_2}$$

c) También quiere saber si se obtendrá, trabajando a 25°C, agua líquida o en estado gaseoso.

Se formará H₂O (l) ya que en el proceso de formación de esta sustancia es en el que se registra un mayor descenso en la energía libre de Gibbs, -237,2 kJ, frente a -228,6 kJ para H₂O (g).

d) Por último, indica que es muy importante para él optimizar el rendimiento energético. Técnicamente puede limitar las temperaturas a las que se produce la reacción dentro de un determinado rango con un valor mínimo de 0°C, pero ¿cuál sería el valor máximo que se debería permitir?

En el equilibrio $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura de equilibrio del proceso:



Teniendo en cuenta que:

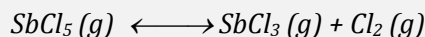
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

$$T = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} = \frac{-241,8 - (-285,8)}{[-44,4 - (-163,2)] \cdot 10^{-3}} = 370,4 \text{ K} = 97,4^\circ\text{C} \cong \mathbf{100^\circ\text{C}}$$

Por encima de esta temperatura, el H₂O (l) se convierte en H₂O (g) con el consiguiente consumo de energía, la entalpía de vaporización, con lo que no se optimizaría el rendimiento energético.

(O.Q.L. Murcia 2003)

26. Considere el equilibrio de descomposición del $\text{SbCl}_5(g)$ establecido a 182°C :



En un reactor químico se introduce SbCl_5 y se eleva su temperatura hasta 182°C . Una vez alcanzado el equilibrio, se determina que el porcentaje en volumen de cloro en la mezcla gaseosa es del 10%, siendo la presión en el interior del reactor de $7,46 \text{ atm}$.

Calcule:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

Se construye la tabla de moles correspondiente:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
$n_{\text{iniciales}}$	n	—	—
$n_{\text{transformados}}$	x	—	—
n_{formados}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	x	x

De acuerdo con la ley de Avogadro, la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por lo tanto, si la mezcla contiene un 10% en volumen de Cl_2 y según la tabla de moles en el equilibrio se puede escribir que:

$$y_{\text{Cl}_2} = y_{\text{SbCl}_3} = 0,1$$

$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{Cl}_2} + y_{\text{SbCl}_3}) = 0,8$$

donde y representa la fracción molar de cada componente.

Por medio de la ley de Dalton se calculan las presiones parciales de cada gas en el equilibrio:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SbCl}_3} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,1 = \mathbf{0,746 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SbCl}_5} = p \cdot y_{\text{SbCl}_5} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,8 = \mathbf{5,968 \text{ atm}}$$

b) El valor de K_c y K_p .

La constante K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{SbCl}_3}}{p_{\text{SbCl}_5}} = \frac{0,746^2}{5,968} = \mathbf{9,325 \cdot 10^{-2}}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

$$K_c = \frac{9,325 \cdot 10^{-2}}{0,082 (273 + 183)} = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-3}}$$

c) El porcentaje en volumen de Cl_2 si la mezcla se expandiona hasta 2 atm, manteniéndose constante la temperatura.

De acuerdo con la ley de Dalton, se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{SbCl}_3}}{p_{\text{SbCl}_5}} = \frac{(p \cdot y_{\text{Cl}_2})(p \cdot y_{\text{SbCl}_3})}{(p \cdot y_{\text{SbCl}_5})} = p \frac{y_{\text{Cl}_2} \cdot y_{\text{SbCl}_3}}{y_{\text{SbCl}_5}}$$

Llamando y a la fracción molar del Cl_2 en la mezcla gaseosa al alcanzarse el equilibrio, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$$y_{\text{Cl}_2} = y_{\text{SbCl}_3} = y$$
$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{Cl}_2} + y_{\text{SbCl}_3}) = 1 - 2y$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p en el caso de una expansión isotérmica hasta que $p = 2$ atm:

$$9,325 \cdot 10^{-2} = \frac{2y^2}{1 - 2y}$$

Se obtiene, $y = y_{\text{Cl}_2} = 0,174$.

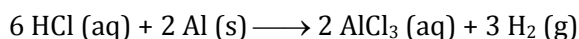
El valor obtenido es concordante con lo que predice el principio de Le Châtelier, que dice que si desciende la presión en el sistema, éste se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

(O.Q.L. Murcia 2003)

27. Una gota (0,05 mL) de HCl 12 M se extiende sobre una hoja delgada de aluminio de 0,10 mm de espesor. Suponga que todo el ácido reacciona y traspasa la lámina de un lado a otro. Conociendo que la densidad del aluminio es de $2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ¿cuál será el área del agujero circular producido? ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 27°C y 101000 Pa , se habrá desprendido?

Datos: $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La ecuación química correspondiente a la reacción entre HCl y Al:



Los moles de HCl gastados:

$$0,05 \text{ mL HCl } 12 \text{ M} \frac{12 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL HCl } 12 \text{ M}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

Relacionando HCl con Al:

$$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \frac{2 \text{ mol Al}}{6 \text{ mol HCl}} \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Al}}{2,70 \text{ g Al}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Al}$$

Suponiendo que el agujero formado es circular, en la chapa desaparece un cilindro de Al. Como el volumen del cilindro es:

$$V = S \cdot h \rightarrow \begin{cases} S = \text{área de la base} \\ h = \text{altura} \end{cases}$$

se obtiene

$$S = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3}{0,10 \text{ mm}} \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} = 0,2 \text{ cm}^2$$

Relacionando HCl con H_2 :

$$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \frac{3 \text{ mol H}_2}{6 \text{ mol HCl}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Aplicando la ecuación de estado de un gas ideal se obtiene el volumen de H_2 , medido a 101000 Pa y 27°C , que se desprende en la reacción:

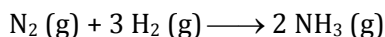
$$V = \frac{3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 27) \text{ K}}{101000 \text{ Pa} \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}}} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ L H}_2$$

(O.Q.L. Murcia 2003)

28. El amoníaco, sin duda uno de los compuestos más importantes de la industria química, se obtiene industrialmente mediante el proceso ideado en 1914 por Fritz Haber (1868-1934) en colaboración con el ingeniero químico Carl Bosch (1874-1940). La preparación de hidróxido de amonio y la obtención de urea son dos de sus muchas aplicaciones.

a) ¿Qué volumen de amoníaco, medido en las condiciones del proceso (400°C y 900 atm), se obtendría a partir de 270 litros de hidrógeno y 100 litros de nitrógeno, medidos en las mismas condiciones, si se sabe que el rendimiento de la reacción es del 70%.

La ecuación química correspondiente a la reacción de obtención de NH₃ es:



Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar cuál de ellos es el reactivo limitante para poder calcular la cantidad de NH₃ obtenida. Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa V L en determinadas condiciones de p y T.

$$\left. \begin{array}{l} 270 \text{ L H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{V \text{ L H}_2} = \frac{270}{V} \text{ mol H}_2 \\ 100 \text{ L N}_2 \frac{1 \text{ mol N}_2}{V \text{ L N}_2} = \frac{100}{V} \text{ mol N}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{\frac{270}{V} \text{ mol H}_2}{\frac{100}{V} \text{ mol N}_2} = 2,7 < 3$$

Como se observa, la relación molar es menor que 3, lo cual quiere decir que sobra N₂, por lo que se gasta todo el H₂. Éste, es el **reactivo limitante** que determina la cantidad de NH₃ obtenido.

Para relacionar el reactivo limitante, H₂, con NH₃ se tiene en cuenta la ley de las combinaciones volumétricas de Gay-Lussac:

$$270 \text{ L H}_2 \frac{2 \text{ L NH}_3}{3 \text{ L H}_2} = 180 \text{ L NH}_3$$

Como el rendimiento del proceso es del 70% el volumen obtenido es:

$$180 \text{ L NH}_3 (\text{teórico}) \frac{70 \text{ L NH}_3 (\text{real})}{100 \text{ L NH}_3 (\text{teórico})} = 126 \text{ L NH}_3$$

b) ¿Cuántos litros de hidróxido de amonio, del 28% y densidad 0,90 g·cm⁻³, se podrán preparar con el amoníaco obtenido en el apartado anterior?

Para saber el volumen de disolución acuosa que se puede preparar con los 126 L de NH₃, medidos a 900 atm y 400°C, del apartado anterior es preciso conocer el número de moles correspondiente a los mismos. Aplicando la ecuación de estado de un gas ideal:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{900 \text{ atm} \cdot 126 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 400) \text{ K}} = 2054,9 \text{ mol NH}_3$$

Llamando D_{NH₃} a la disolución acuosa de NH₄OH del 28% y relacionando ésta con moles de NH₃:

$$2054,9 \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} \frac{100 \text{ g D}_{\text{NH}_3}}{28 \text{ g NH}_3} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ D}_{\text{NH}_3}}{0,90 \text{ g D}_{\text{NH}_3}} \frac{1 \text{ L D}_{\text{NH}_3}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ D}_{\text{NH}_3}} = 138,6 \text{ L D}_{\text{NH}_3}$$

c) La urea (carbamida), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, es un compuesto sólido cristalino que se utiliza como fertilizante y como alimento para los rumiantes, a los que facilita el nitrógeno necesario para la síntesis de las proteínas. Su obtención industrial se lleva a cabo por reacción entre dióxido de carbono y amoníaco a 350°C y 35 atm . ¿Cuál será el volumen de dióxido de carbono y el de amoníaco, medidos ambos en las condiciones del proceso, necesarios para obtener 100 kg de urea si el rendimiento del proceso es del 80% ?

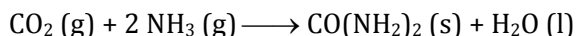
Se desea obtener 100 kg de urea y el rendimiento del proceso es del 80% , luego la cantidad que habrá que preparar es:

$$100\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ (real)} \cdot \frac{100\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ (teórico)}}{80\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ (real)}} = 125\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2$$

Los moles de urea a preparar son:

$$125\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \frac{10^3\text{ g CO}(\text{NH}_2)_2}{1\text{ kg CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot \frac{1\text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2}{60\text{ g CO}(\text{NH}_2)_2} = 2083,8\text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2$$

La ecuación química correspondiente a la obtención de la urea es:



Relacionando urea con CO_2 :

$$2083,8\text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \frac{1\text{ mol CO}_2}{1\text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2} = 2083,8\text{ mol CO}_2$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el volumen de CO_2 :

$$V = \frac{2083,8\text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 350)\text{ K}}{35\text{ atm}} = 3040,8\text{ L CO}_2$$

Como el número de moles gastados de NH_3 es el doble que de CO_2 , y ambas sustancias son gaseosas, el volumen, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura, también será el doble, $V = 6081,6\text{ L NH}_3$

(O.Q.L. Murcia 2003)

29. Se desean preparar 30 g de una disolución al 60% en peso de etanol. Para ello, partiremos de una disolución acuosa de etanol al 96% en volumen y de agua destilada. A la temperatura de trabajo, la densidad de la disolución de etanol al 96% es 0,81 g/mL y la densidad del agua 1,000 g/mL.

¿Qué volumen de ambas sustancias tendremos que mezclar para preparar la disolución?

Dato: densidad del etanol absoluto = 0,79 g/mL.

Las masas de etanol (C₂H₆O) y de agua contenidas en 30 g de disolución de C₂H₆O al 60% en peso son:

$$30 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 60\% \frac{60 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}}{100 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 60\%} = 18 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}$$

$$30 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 60\% \text{ (peso)} - 18 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} = 12 \text{ g H}_2\text{O}$$

Relacionando el etanol absoluto (100%) con la disolución del 96% en volumen:

$$18 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{1 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O}}{0,79 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} \frac{100 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O } 96\%}{96 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O}} = \mathbf{23,7 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O } 96\%}$$

El volumen de agua a añadir:

$$23,73 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O } 96\% \frac{0,81 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 96\%}{1 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O } 96\%} = 19,22 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 96\%$$

$$30 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 60\% \text{ (peso)} - 19,22 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O } 96\% \text{ (vol)} = 10,78 \text{ g H}_2\text{O}$$

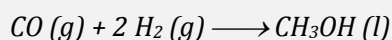
$$10,78 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}}{1,000 \text{ g H}_2\text{O}} \cong \mathbf{10,8 \text{ mL H}_2\text{O}}$$

Calcule también la fracción molar del etanol en la disolución obtenida.

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{18 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}}}{18 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} + 12 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}}} = \mathbf{0,37}$$

(O.Q.L. Murcia 2004)

30. El metanol es un combustible fácilmente manejable que se obtiene de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (obtenidos de carbono y agua) según:



a) ¿Cuanto metanol puede obtenerse de 12 g de hidrógeno y 74 g de CO si el rendimiento de la reacción es del 68 %?

Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante:

$$\left. \begin{array}{l} 12 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 6 \text{ mol H}_2 \\ 74 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 2,64 \text{ mol CO} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{6 \text{ mol H}_2}{2,64 \text{ mol CO}} = 2,27 > 2$$

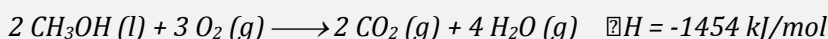
Como se observa, la relación molar es mayor que 2, lo cual quiere decir que sobra H₂, por lo que se gasta todo el CO. Éste, es el **reactivo limitante** que determina la cantidad de CH₃OH obtenido.

$$2,64 \text{ mol CO} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CO}} \frac{32 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = 84,6 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

Al ser el rendimiento del proceso del 68%:

$$84,6 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)} \frac{68 \text{ g CH}_3\text{OH (real)}}{100 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)}} = 57,4 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

El metanol puede utilizarse como combustible según:



b) Calcule la energía liberada, en kJ, cuando 1 gramo de metanol reacciona según la ecuación anterior.

$$1 \text{ g CH}_3\text{OH} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \frac{-1454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -22,7 \text{ kJ}$$

c) Discuta sobre el signo del cambio de entropía asociado a esta reacción. Razone la respuesta.

Sea la reacción de combustión del metanol:



Como se observa, se pasa de 2 moles de líquido y 3 moles de gas en los reactivos, a 6 moles de gas en los productos. Se produce un aumento del desorden en el sistema, por tanto, la entropía aumenta:

$$\Delta S_r > 0$$

d) ¿Podría esta reacción no ser espontánea? Razone la respuesta.

Para que un proceso sea espontáneo se debe cumplir que a p y T constantes:

$$\Delta G_r < 0$$

ΔG_r está relacionada con ΔH_r y ΔS_r por medio de la ecuación:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

En este caso:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_r < 0 \\ \Delta S_r > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{Como } T > 0, \text{ se cumple que siempre } \Delta G_r < 0$$

Esta reacción será espontánea a cualquier temperatura.

e) ¿Podemos decir que la reacción se producirá por completo (hasta la extinción de los reactivos)? Razone la respuesta.

Si esta reacción es espontánea a cualquier temperatura, se llevará a cabo completamente hasta que se agote uno de los reactivos.

(O.Q.L. Murcia 2004)

31. Complete la siguiente tabla:				
Símbolo	Protones	Neutrones	Electrones	Carga
$^{208}_{82}\text{Pb}$				0
	31	38		+3
	52	75	54	
Au		117		-1

Recordando que:

$$Z = \text{n}^\circ \text{ atómico} = \text{n}^\circ \text{ de protones} = \text{n}^\circ \text{ electrones (átomo neutro)}$$

$$A = \text{n}^\circ \text{ másico} = \text{n}^\circ \text{ de protones} + \text{n}^\circ \text{ neutrones}$$

■ En el caso del Pb:

Si $Z = 82$ y la carga es 0, el átomo tiene 82 protones y 82 electrones.

Si $A = 208$ y el átomo tiene 82 protones, tiene $(208 - 82) = 126$ neutrones.

■ En el caso del elemento con 31 protones:

$Z = 31$ y la carga es +3, el átomo tiene 31 protones y $(31 - 3) = 28$ electrones.

Si tiene 31 protones y 38 neutrones, $A = (31 + 38) = 69$.

Si $Z = 31$, su estructura electrónica es $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$, por lo que el elemento pertenece al grupo correspondiente a la suma de los superíndices $(2 + 10 + 1) = 13$ y al 4º periodo.

Periodo	Grupo 13	Se trata del elemento Ga
2	B	
3	Al	
4	Ga	
5	In	
6	Tl	

■ En el caso del elemento con 52 protones:

$Z = 52$ y 54 electrones, la carga es $(52 - 54) = -2$.

Si tiene 52 protones y 75 neutrones, $A = (52 + 75) = 127$.

Si $Z = 52$, su estructura electrónica es $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$, por lo que el elemento pertenece al grupo correspondiente a la suma de los superíndices $(2 + 10 + 2) = 14$ y al 5º periodo.

Periodo	Grupo 14	Se trata del elemento Sn
2	C	
3	Si	
4	Ge	
5	Sn	
6	Pb	

■ En el caso del Au:

Su estructura electrónica es $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$, este elemento tiene 54 (Z del Xe) + 1 + 14 + 10 = 79 protones.

Si $Z = 79$ y la carga es -1, el átomo tiene $(79 + 1) = 80$ electrones.

Si tiene 79 protones y 117 neutrones, $A = (79 + 117) = 196$.

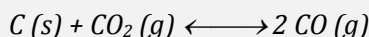
La tabla completa es:

<i>Símbolo</i>	<i>Protones</i>	<i>Neutrones</i>	<i>Electrones</i>	<i>Carga</i>
$^{208}_{82}\text{Pb}$	82	126	82	0
$^{69}_{31}\text{Ga}^{3+}$	31	38	28	+3
$^{127}_{52}\text{Sn}^{2-}$	52	75	54	-2
$^{196}_{79}\text{Au}^{-}$	79	117	80	-1

(O.Q.L. Murcia 2004)

32. En un recipiente de volumen fijo se calentó a 1000 K una mezcla de carbono y dióxido de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio, se analizó la mezcla gaseosa existente y se encontró un 40% en volumen de CO_2 .

Sabiendo que a dicha temperatura, $K_p = 13,5$ para el equilibrio:



Calcule:

a) La presión que se medirá en el recipiente.

En el equilibrio se tiene una mezcla formada por dos gases, CO_2 y CO . Si el contenido de CO_2 es del 40% en volumen, el 60% restante corresponde al CO .

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición en volumen coincide con la composición molar, por lo tanto, las fracciones molares respectivas serán:

$$y_{\text{CO}_2} = 0,4$$

$$y_{\text{CO}} = 1 - y_{\text{CO}_2} = 0,6$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(p \cdot y_{\text{CO}})^2}{p \cdot y_{\text{CO}_2}} = p \frac{(y_{\text{CO}})^2}{y_{\text{CO}_2}}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene el valor de presión de la mezcla:

$$13,5 = p \frac{0,6^2}{0,4} \quad \text{se obtiene} \quad p = 15 \text{ atm}$$

b) La concentración molar de los gases de la mezcla.

Las presiones parciales son:

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot y_{\text{CO}_2} = 15 \text{ atm} \cdot 0,4 = 6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = p \cdot y_{\text{CO}} = 15 \text{ atm} \cdot 0,6 = 9 \text{ atm}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$[\text{CO}_2] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{6 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1000 \text{ K}} = 0,073 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{9 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 1000 \text{ K}} = 0,11 \text{ M}$$

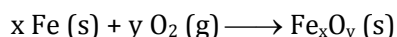
c) ¿Cómo afectará un aumento de presión a este equilibrio si se mantiene constante la temperatura?

Si se produce un aumento de la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la presión, para ello se desplaza de forma que descienda el número de moléculas de gas en el equilibrio. **El sistema se desplaza hacia la formación de CO_2 .**

(O.Q.L. Murcia 2004)

33. En un matraz de 0,5 litros se coloca una lámina de hierro que pesa 0,279 g y se llena con oxígeno a la presión de 1,8 atm y 300 K. Tras la reacción para formar un óxido de hierro, la presión en el interior del matraz resulta ser 1,616 atm. Calcule:
a) Gramos de óxido de hierro que se han formado.

La ecuación química correspondiente a la reacción entre Fe y O₂ es:



Al ser el O₂ el único gas presente en el matraz, la diferencia entre la presión inicial y la final proporciona la cantidad de O₂ reaccionado. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(1,8 - 1,616) \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 300 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Los gramos de óxido formado se obtienen a partir de las cantidades reaccionadas:

$$0,279 \text{ g Fe} + 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \mathbf{0,399 \text{ g óxido}}$$

b) Fórmula de dicho óxido.

Se calcula el número de moles de átomos de cada uno de los elementos:

$$0,279 \text{ g Fe} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}$$

$$3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} = 7,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}$$

La relación molar entre ambos elementos es:

$$\frac{7,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}}{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}} = 1,5 \frac{\text{mol O}}{\text{mol Fe}} = \frac{3 \text{ mol O}}{2 \text{ mol Fe}}$$

La fórmula del óxido es **Fe₂O₃**.

(O.Q.L. Murcia 2005)

34. Durante un proceso industrial de producción de ácido sulfúrico 12 M se ha cometido un error que da como resultado la obtención de un ácido 10,937 M.

a) Calcule el volumen de ácido sulfúrico, de 90% de riqueza en peso y densidad 1,8 g/mL, que hay que añadir a 1000 litros de aquella disolución para que resulte exactamente 12 M. Suponga que los volúmenes son aditivos.

El número de moles de H_2SO_4 en la disolución preparada es:

$$1000 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot 10,937 \text{ M} \frac{10,937 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot 10,937 \text{ M}} = 10937 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Llamando $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ a la disolución de H_2SO_4 del 90% de riqueza en peso y densidad 1,8 g/mL.

Sean x los mililitros de ésta a añadir:

$$x \text{ mL } D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{1,8 \text{ g } D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1 \text{ mL } D_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \frac{90 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g } D_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,01653 x \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

La disolución con la mezcla de ambas deberá tener una concentración 12 M:

$$\frac{(10937 + 0,01653 x) \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\left(1000 + \frac{x}{1000}\right) \text{ L disolución}} = 12$$

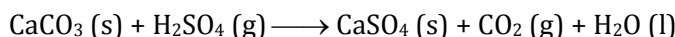
Se obtiene, $x = 2,35 \cdot 10^5 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 90\%}$.

b) Este ácido se utiliza para la fabricación de sulfato cálcico. La empresa necesita producir 7800 kg de este compuesto. Para ello dispone de suficiente cantidad de las dos materias primas necesarias: carbonato de calcio y ácido sulfúrico. El primero se encuentra en estado puro y el segundo es 12 M. Si se sabe que el rendimiento de la reacción es del 84% ¿qué volumen de disolución de ácido sulfúrico debe emplearse?

Si el rendimiento del proceso es 84% la cantidad teórica de CaSO_4 a producir es:

$$7800 \text{ kg CaSO}_4 \text{ (real)} \frac{84 \text{ kg CaSO}_4 \text{ (teórico)}}{100 \text{ kg CaSO}_4 \text{ (real)}} = 9286 \text{ kg CaSO}_4$$

La ecuación química correspondiente a la obtención de CaSO_4 es:



Relacionando CaSO_4 con la disolución de H_2SO_4 12 M ($D_{12 \text{ M}}$):

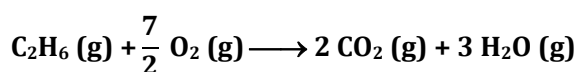
$$9286 \cdot 10^3 \text{ g CaSO}_4 \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{132 \text{ g CaSO}_4} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol CaSO}_4} \frac{1 \text{ L } D_{12 \text{ M}}}{12 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 5690 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 12 M}$$

(O.Q.L. Murcia 2005)

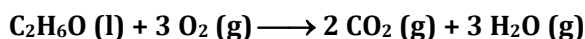
35. Por diversas razones de índole económico, político y social, algunos países llevan varios años aplicando sustitutos para la gasolina en el motor de explosión de los vehículos. Uno de los ejemplos más significativos es Brasil, con la utilización de una mezcla de alcohol etílico con la propia gasolina. La ventaja es que el alcohol se puede obtener por fermentación de azúcares (por ejemplo, glucosa) obtenidos a partir de plantas (por ejemplo, maíz). El uso del alcohol como combustible aprovecha el hecho de que la combustión del etanol es fuertemente exotérmica, aunque ciertamente no lo es tanto como la del etano, ya que el etanol está parcialmente oxidado respecto al hidrocarburo. Con los datos de la tabla que se aporta y basándose en sus conocimientos responda a las siguientes cuestiones.

a) Escriba y ajuste las reacciones químicas a las que se ha hecho mención, es decir, combustión de etano, combustión de etanol y oxidación de etano a etanol.

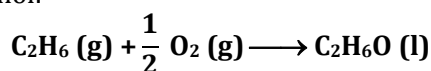
- La ecuación química correspondiente a la combustión de etano es:



- La ecuación química correspondiente a la combustión de etanol es:



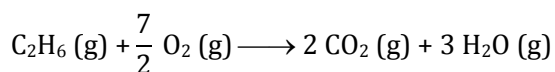
- Si a la ecuación química correspondiente a la combustión de etano se le resta la correspondiente a la combustión del etanol se obtiene la correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



b) Calcule los valores de la entalpía de reacción (en kJ/mol) para la reacción de combustión del etano y para la oxidación de etano a etanol.

		Etano (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)
ΔH_{298}° (kJ/mol)		-84,7	0	-393,5	-241,8
S_{298}° (J/mol K)		229,5	205	213,6	188,7
	<i>Combustión etanol</i>				
$\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (kJ/mol)		-1235,0			
$\Delta S_{r,298}^{\circ}$ (J/mol K)		217,68			

- La entalpía de reacción correspondiente a la combustión del etano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

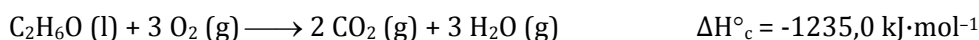


$$\Delta H_r^{\circ} = \sum (n_i \cdot H_i^{\circ})_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^{\circ})_{\text{reactivos}}$$

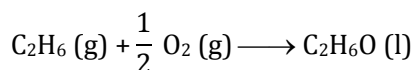
Para la ecuación citada:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^{\circ} &= (3 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ}) - (1 \cdot \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\circ}) = \\ &= \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1274,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] = -1427,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

- La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del etanol es:



Restando esta ecuación termoquímica de la anterior, se obtiene la ecuación termoquímica correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



$$\Delta H^\circ_r = (-1427,7 \text{ kJ}) - (-1235,0 \text{ kJ}) = -192,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) Calcule los calores de combustión por gramo de etano y de etanol.

$$-1427,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6} = -47,8 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6}$$

$$-1235,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{O}} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{O}} = -26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_5\text{O}}$$

d) Calcule cuanto consumiría un automóvil circulando con etanol puro respecto a lo que consumiría si lo hiciese con gasolina sabiendo que el calor de combustión de la gasolina es -48 kJ/g . ¿Y si lo hiciese con etano?

■ Relacionando los calores de combustión del etanol y de la gasolina:

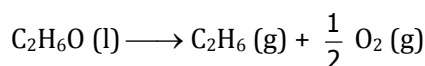
$$\frac{-48 \frac{\text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{-26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_5\text{O}}} = 1,8 \frac{\text{g C}_2\text{H}_5\text{O}}{\text{g gasolina}} \quad \text{Con C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ consume 1,8 veces más}$$

■ Relacionando los calores de combustión del etano y de la gasolina:

$$\frac{-48 \frac{\text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{-47,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6}} \cong 1 \frac{\text{g C}_2\text{H}_6}{\text{g gasolina}} \quad \text{Con C}_2\text{H}_6 \text{ consumiría casi lo mismo}$$

e) Si dentro del motor de explosión se alcanzaran 1200 K de temperatura, ¿podría transformarse etanol en etano?

Para conocer si a 1200 K se tiene lugar de forma espontánea este proceso:



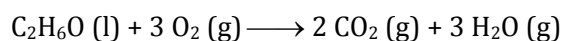
es necesario calcular el valor de ΔG_r de dicha reacción. Si este valor es < 0 el proceso será espontáneo.

La expresión que permite calcular ΔG_r es:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

El valor de ΔH_r es el obtenido en el apartado b) con el signo contrario ya que se trata de la reacción inversa, $\Delta H_r = 192,7 \text{ kJ/mol}$.

Para calcular el valor de ΔS_r es necesario conocer previamente la entropía molar del etanol. Este valor se puede calcular a partir del valor ΔS_r de la reacción de combustión del etanol y de las entropías molares del resto de los componentes de la misma.



$$\Delta S_r^\circ = \sum (n_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo los valores conocidos:

$$217,68 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot S_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^\circ + 3 \text{ mol O}_2 \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2} \right]$$

Se obtiene, $S_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^\circ = 160,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Con este valor ahora ya se puede calcular ΔS_r de la reacción de conversión de etanol en etano:

$$\Delta S_r^\circ = \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{229,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}_2\text{H}_6} + \frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol O}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{160,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}} \right] = 171,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

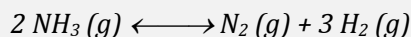
Conocidos ΔH_r y ΔS_r se calcula ΔG_r :

$$\Delta G_r = 192,7 \text{ kJ} - 1200 \text{ K} \cdot 171,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = -13 \text{ kJ}$$

Como se observa, $\Delta G_r < 0$, por lo tanto a **1200 K el etanol sí se transforma en etano.**

(O.Q.L. Murcia 2005)

36. Se sabe que a 150°C y 200 atmósferas de presión el amoníaco se disocia en un 30% según:



Se pide calcular:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio.

Se construye la tabla de moles en función del grado de disociación, α , y del número de moles iniciales, n :

	NH ₃	N ₂	H ₂
n _{iniciales}	n	—	—
n _{transformados}	n α	—	—
n _{formados}	—	$\frac{1}{2}n\alpha$	$\frac{3}{2}n\alpha$
n _{equilibrio}	n(1 - α)	$\frac{1}{2}n\alpha$	$\frac{3}{2}n\alpha$
$n_t = (n - n\alpha) + \frac{1}{2}n\alpha + \frac{3}{2}n\alpha = n(1 + \alpha)$			

Las presiones parciales son:

$$p_{\text{H}_2} = p \cdot y_{\text{H}_2} = p \frac{\frac{3}{2}n\alpha}{n(1 + \alpha)} = 200 \frac{1,5 \cdot 0,3}{1 + 0,3} = 69,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot y_{\text{N}_2} = p \frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1 + \alpha)} = 200 \frac{0,5 \cdot 0,3}{1 + 0,3} = 23,1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NH}_3} = p \cdot y_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 200 \frac{1 - 0,3}{1 + 0,3} = 107,7 \text{ atm}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$[\text{H}_2] = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{69,2 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 150) \text{ K}} = 1,995 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{p_{\text{N}_2}}{RT} = \frac{23,1 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 150) \text{ K}} = 0,666 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT} = \frac{107,7 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 150) \text{ K}} = 3,105 \text{ M}$$

b) La constante K_c

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,666 \cdot 1,995^3}{3,105^2} = 0,549$$

c) La constante K_p

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2} = \frac{23,1 \cdot 69,2^3}{107,7^2} = 660$$

d) *¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se adicionan al sistema, manteniendo constantes la temperatura y el volumen, 3 moles de He? Justifique la respuesta.*

Al **añadir 3 mol de He** (sustancia inerte) a volumen y temperatura constantes, sólo **aumenta la presión del sistema** en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso y **el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.**

(O.Q.L. Murcia 2005)

37. En un reactor de 5 L se introducen inicialmente 0,8 moles de CS_2 y 0,8 moles de H_2 . Cuando, a $300^\circ C$, se establece el equilibrio:

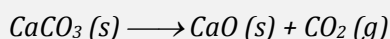


la concentración de CH_4 es de 0,025 moles/L. Calcule:

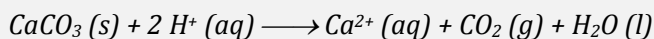
- La composición de la mezcla en el equilibrio
- K_c y K_p a dicha temperatura.
- Presión de la mezcla gaseosa en equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2006)

38. Una muestra de 1800 gramos de piedra caliza ($CaCO_3$) se somete a calentamiento de modo que parcialmente se transforma en óxido cálcico (CaO), según la reacción:



Se obtiene así un residuo de 1000 gramos compuesto por $CaCO_3$ y CaO , que tratado con una disolución 12 M de HCl consume 2,5 litros según las reacciones:



Calcule:

- El porcentaje de $CaCO_3$ en la piedra caliza.
- El volumen de CO_2 que se produce en el proceso medido a $80^\circ C$ y 1,5 atmósferas.

(O.Q.L. Murcia 2006)

39. De Sainte-Marie-aux-Mines, localidad francesa, situada en la región de Alsacia, junto a la frontera alemana, famosa por sus yacimientos mineros, ricos en minerales de cobre y plata, se ha extraído un mineral argentífero que contiene un 12,46% de cloruro de plata, del que se obtiene este metal con un rendimiento en el proceso metalúrgico del 90,4%. La plata obtenida se transforma en una aleación de plata cuya ley es de 916 g de Ag / 1000 g de aleación. Calcular la cantidad de aleación que podrá obtenerse a partir de 2750 kg de mineral.

(O.Q.L. Murcia 2006)

40. Las energías de ionización medidas experimentalmente de algunos elementos aparecen en la siguiente tabla:

Elemento	1ª EI (eV)(exp)	1ª EI (eV)(calc)
H	13,6	
He	24,6	
Li	5,4	
Be	9,3	
B	8,3	
C	11,3	
N	14,5	
O	13,6	
F	17,4	
Ne	21,5	
Na	5,2	
K	4,3	
Rb	4,2	
Cs	3,9	

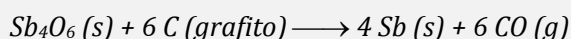
Si asumiéramos que el modelo atómico de Bohr es aplicable a todos los átomos, podríamos calcular la energía asociada a cada una de las capas mediante la ecuación

$$E = -13,6 Z^2/n^2 \text{ eV.}$$

- De acuerdo con los datos experimentales indique cómo varía la primera energía de ionización en el segundo periodo y en el grupo I. Señale las excepciones que observa a las reglas generales y sugiera sus posibles causas.
- Calcule, de acuerdo con el modelo atómico de Bohr, las primeras energías de ionización de los elementos que aparecen en la tabla. Inserte los resultados en la columna correspondiente.
- Analice cuales son las diferencias y coherencias entre resultados experimentales y calculados para el segundo periodo y el grupo I.
- Discuta (con argumentos) sobre la validez del modelo atómico de Bohr de acuerdo con los datos anteriores.

(O.Q.L. Murcia 2006)

41. El antimonio tiene una creciente importancia en la industria de semiconductores, en la producción de diodos y de detectores de infrarrojos. Compuestos de antimonio en forma de óxidos, sulfuros, antimoniatos y halogenuros se emplean en la fabricación de materiales resistentes al fuego, esmaltes, vidrios, pinturas y cerámicas. El trióxido de antimonio es el más importante y se usa principalmente como retardante de llama. Estas aplicaciones como retardantes de llama comprenden distintos mercados como ropa, juguetes o cubiertas de asientos. El metal antimonio se puede obtener a partir de Sb_4O_6 por reacción con carbono, según:



a) Si se utilizan 125 g de C y 300 g de Sb_4O_6 , ¿qué cantidad de Sb metálico se obtiene, si el rendimiento de la reacción es del 80%?

b) ¿Qué cantidad de mineral de antimonio del 75 % de riqueza en Sb_4O_6 es necesario consumir para que se desprendan 28 litros de CO (g) medidos a 740 mmHg y 40°C?

(200,5 g Sb; 137,6 g mineral)

(O.Q.L. Murcia 2007)

42. Para la reacción $A + B \longrightarrow P$, se han obtenido los siguientes datos:

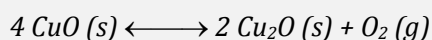
[A] (M)	0,10	0,20	0,20	0,30	0,30
[B] (M)	0,20	0,20	0,30	0,30	0,50
Veloc. Inicial (M/s)	0,03	0,059	0,060	0,090	0,089

Calcula el orden de reacción con respecto tanto a A como a B, así como la constante de velocidad.

(a = 1; b = 0; k = 0,3 s⁻¹)

(O.Q.L. Murcia 2007)

43. En un recipiente de 2 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta hasta 1025°C en que se alcanza el equilibrio siguiente:



La presión que se mide entonces es de 0,5 atm. Calcula:

a) Los moles de oxígeno que se han formado.

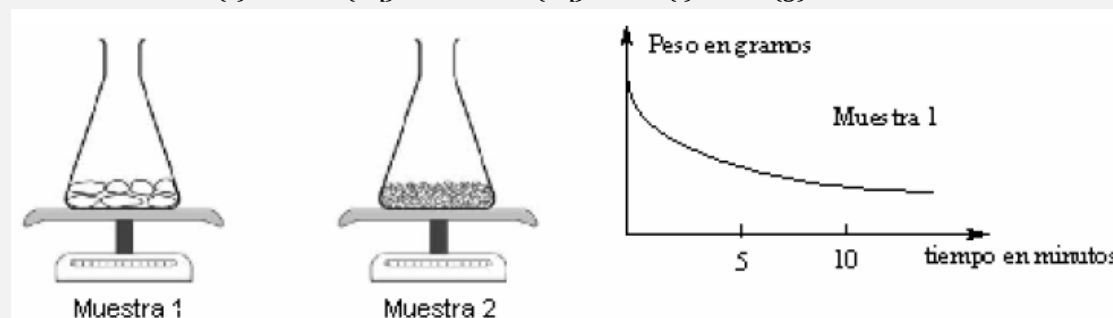
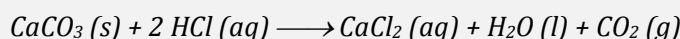
b) Las constantes K_p y K_c a esa temperatura.

c) Los gramos de CuO que quedan sin descomponer.

(9,4·10⁻³ mol; 0,5 y 4,7·10⁻³; 1,92 g CuO)

(O.Q.L. Murcia 2007)

44. En un experimento para estudiar el efecto de algunos factores sobre la velocidad de reacción, un estudiante pesó dos muestras diferentes de carbonato cálcico de 2 g cada una. Cada muestra fue colocada en un matraz sobre el plato de una balanza electrónica como se aprecia en la figura. La muestra 1 consta de grandes partículas de CaCO_3 , mientras que la muestra 2 está formada por partículas mucho más pequeñas. El estudiante añadió 100 mL de HCl 0,5 M a la muestra 1 y siguió la evolución de la masa a 18°C como se muestra en la figura adjunta. La reacción que tiene lugar es:



Para la muestra 1 y suponiendo la reacción completa del carbonato cálcico:

- Calcula, en litros, el volumen de CO_2 producido a 18°C y 1 atm de presión.
- Calcula la variación total de masa.
- Calcula la concentración de HCl que permanece en el matraz.

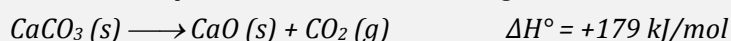
Con la muestra 2 se realiza un experimento similar.

- Dibuja un esquema de la gráfica de variación de masa con el tiempo comparándola con la que se obtuvo para la muestra 1. Razona el motivo de este comportamiento.
- Si el matraz es de 1 litro y se tapa tras la adición de HCl , calcula la presión en el interior del matraz tras la desaparición del carbonato de calcio. Suponer que la temperatura se mantiene constante.

(0,48 L; 0,88 g; 0,1 M; 0,48 atm)

(O.Q.L. Murcia 2007)

45. En un horno se descompone carbonato de calcio según:



Se utiliza como combustible propano (C_3H_8), cuya entalpía de combustión es $\Delta H^\circ = -2219,8 \text{ kJ/mol}$

- ¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si solo se aprovecha el 40% del calor desprendido?
- Calcula el volumen de aire, a 25°C y 1 atm, necesario para la combustión del propano utilizado.
- Calcula los kg de CO_2 emitidos a la atmósfera en todo el proceso.

Dato. El aire tiene un 21% en volumen de oxígeno.

(O.Q.L. Murcia 2008)

46. Una muestra de 2,5 g de una mezcla de cloruro amónico y un cloruro alcalino se divide en dos partes iguales. Una de ellas se trata con nitrato de plata 0,1 M y el cloruro de plata formado se lava, seca y pesa 3,28 g. La otra parte se trata con una disolución de hidróxido de sodio al 30% m/v y, como consecuencia, se desprenden 236 ml de amoníaco, medidos a 25°C y 734 mmHg. Calcula:

- La composición de la mezcla.
- ¿De qué cloruro alcalino se trata?

(O.Q.L. Murcia 2008)

47. El sulfato de cobre pentahidratado absorbe energía a 23°C y se transforma espontáneamente en sulfato de cobre trihidratado y vapor de agua. Entre ambos sólidos se establece, en un recipiente cerrado a 23°C, un equilibrio cuya K_p es $1,0 \cdot 10^{-4}$ atm.

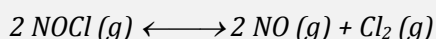
- Escribe la reacción química del proceso.
- Calcula la presión (mmHg) del vapor de agua al alcanzarse el equilibrio.
- ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?
- Conociendo que la presión de vapor del agua pura a 23°C es de 23,8 mmHg, razona en qué sentido se desplazará la reacción anterior si la mezcla en equilibrio a 23°C se deposita en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 50%.

(O.Q.L. Murcia 2008)

48. El mentol es un alcohol secundario saturado, que se encuentra en los aceites de menta; se emplea en medicina y en algunos cigarrillos porque posee un efecto refrescante sobre las mucosas. Una muestra de 100,5 mg se quema produciendo 282,9 mg de CO_2 y 115,9 mg de H_2O ; en un experimento distinto se ha determinado el peso molecular del mentol resultando ser de 156 g. ¿Cuál es la fórmula molecular del mentol?

(O.Q.L. Murcia 2008)

49. En un recipiente de 1 litro se introduce NOCl y se calienta a 240°C. Antes de producirse la descomposición la presión es de 0,88 atm. Una vez alcanzado el equilibrio:



la presión total es de 1 atm. Calcule:

- Composición de la mezcla en equilibrio
- Grado de disociación
- Presión parcial de cada uno de los gases en la mezcla
- K_p y K_c a dicha temperatura

(O.Q.L. Murcia 2009)

50. Se sospecha que una mezcla de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y CaCO_3 contiene CaO . Para salir de la duda se toma una muestra de 80 g y se calienta hasta descomposición de las sales, en sus respectivos óxidos. Se recogen 3 g de H_2O y 25 g de CO_2 . ¿Cuál es la composición de la mezcla?

(O.Q.L. Murcia 2009)

51. Si se emplean cubiertos de plata, no se deben comer con ellos huevos revueltos o pasados por agua, porque lo normal es que se ennegrezcan, al formarse sulfuro de plata, por reacción de aquella con el azufre de los aminoácidos característicos de las proteínas del huevo. Al limpiarlos, se va el sulfuro de plata, y con ello, aunque no lo creas, varios millones de átomos de plata. Si un tenedor de 80 gramos de peso, con un porcentaje de plata del 85%, después de una buena dieta a base huevos, ha combinado el 0,5 % de su plata en forma de sulfuro. Calcule:

- El número aproximado de átomos de plata que se perderán en la limpieza del tenedor.
- Si la plata en orfebrería tiene un precio aproximado de 10 € por gramo, ¿qué coste, sin considerar los detergentes empleados, supondrá esa limpieza?

(O.Q.L. Murcia 2009)

52. A partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g/mL y 36% en peso, se quiere preparar 500 mL de una disolución 0,5 M y posteriormente 100 mL de una disolución 0,1 M a partir de la anterior. Indique los cálculos necesarios y el procedimiento a seguir. Calcular el número de gramos de H que hay en los últimos 100 mL de disolución, incluyendo los procedentes de agua.

(O.Q.L. Murcia 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de ANDALUCÍA

(Problemas de Cádiz enviados por Pilar González)

1. Una muestra de 1,5 g de un compuesto orgánico formado por C, H y O se quema en exceso de oxígeno produciéndose 2,997 g de CO₂ y 1,227 g de H₂O. Si 0,438 g del compuesto, al vaporizarlo a 100°C y 750 mmHg, ocupan 155 mL, deducir la fórmula molecular de dicho compuesto.

Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso éste se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M_r = \frac{0,438 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+100) \text{ K}}{750 \text{ mmHg} \cdot 155 \text{ mL}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 87,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO₂.

$$\frac{2,997 \text{ g CO}_2}{1,5 \text{ g X}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{87,6 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H₂O:

$$\frac{1,227 \text{ g H}_2\text{O}}{1,5 \text{ g X}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{87,6 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

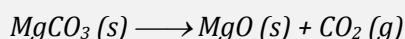
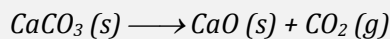
- El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{87,6 \text{ g X} - \left[4 \text{ mol C} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right] - \left[6 \text{ mol H} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right]}{1 \text{ mol X}} \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es **C₄H₈O₂**.

(O.Q.L. Cádiz 2003)

2. Una muestra de 1,02 g que contenía solamente carbonato de calcio y carbonato de magnesio, se calentó hasta descomposición de los carbonatos a óxidos y CO_2 (g). Las reacciones que se producen son:



El residuo sólido que quedó después del calentamiento pesó 0,536 g. Calcula:

a) La composición de la muestra.

b) El volumen de CO_2 producido, medido en c.n.

a) Llamando x e y , respectivamente, a los moles de CaCO_3 y MgCO_3 en la mezcla se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x \text{ mol CaCO}_3 \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} + y \text{ mol MgCO}_3 \frac{84,3 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 1,02 \text{ g mezcla}$$

Relacionando estas cantidades con el residuo formado:

$$x \text{ mol CaCO}_3 \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} + y \text{ mol MgCO}_3 \frac{1 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol MgCO}_3} \frac{40,3 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol MgO}} = 0,536 \text{ g residuo}$$

Se obtiene

$$x = 5,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \quad y = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgCO}_3$$

Las masas correspondientes son:

$$5,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,590 \text{ g CaCO}_3$$

$$5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgCO}_3 \frac{84,3 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 0,429 \text{ g MgCO}_3$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0,590 \text{ g CaCO}_3}{1,02 \text{ g mezcla}} 100 = 57,8\% \text{ CaCO}_3$$

$$\frac{0,429 \text{ g MgCO}_3}{1,02 \text{ g mezcla}} 100 = 42,1\% \text{ MgCO}_3$$

b) Relacionando los moles de cada componente con el CO_2 producido:

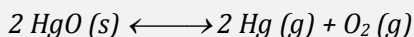
$$5,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaCO}_3 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} + 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgCO}_3 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 0,011 \text{ mol CO}_2$$

El volumen correspondiente medido en condiciones normales es:

$$0,011 \text{ mol CO}_2 \frac{22,4 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,246 \text{ L CO}_2$$

(O.Q.L. Cádiz 2003)

3. La descomposición del HgO (s) a 420°C se realiza según la reacción:



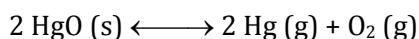
Se introduce en un matraz una cierta cantidad de HgO y se calienta a 420°C. La presión en el interior del matraz una vez establecido el equilibrio es de 0,510 atm. Calcula:

a) La constante de equilibrio K_p del proceso anterior.

b) La cantidad de HgO que se ha descompuesto si el matraz tiene una capacidad de 5,0 L.

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

a) A 420°C se alcanza el equilibrio:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HgO	Hg	O ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	2x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	2x	x

La constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{Hg}})^2 p_{\text{O}_2}$$

De acuerdo con la estequiometría, la cantidad de Hg en el equilibrio es el doble que la de O₂, luego:

$$p_{\text{Hg}} = 2p_{\text{O}_2} = 2p$$

La presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_t = p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2} = 2p + p = 3p$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{p_t}{3} = \frac{0,510 \text{ atm}}{3} = 0,170 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (2 \cdot 0,170)^2 (0,170) = \mathbf{1,965 \cdot 10^{-2}}$$

b) Aplicando la ecuación de estado se obtiene el número de moles de O₂ formados:

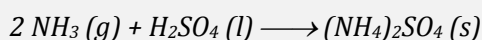
$$x = \frac{0,170 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 420) \text{ K}} = 1,496 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Relacionando O₂ con HgO:

$$1,496 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol HgO}}{1 \text{ mol O}_2} \frac{216,6 \text{ g HgO}}{1 \text{ mol HgO}} = \mathbf{0,648 \text{ g HgO}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2003)

4. El sulfato de amonio se obtiene industrialmente burbujeando amoníaco gaseoso a través de ácido sulfúrico diluido, según:



Calcula:

a) El volumen de amoníaco, a 20°C y 700 mmHg, necesario para obtener 50 kg de sulfato de amonio del 80% de riqueza en peso.

b) El volumen de ácido sulfúrico del 50% de riqueza en peso y densidad 1,40 g·mL⁻¹ que se consumirá en dicha preparación.

Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

La cantidad de (NH₄)₂SO₄ a obtener es:

$$50 \cdot 10^3 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 80\% \frac{80 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{100 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 80\%} \frac{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4}{132 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4} = 303 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4$$

a) Relacionando (NH₄)₂SO₄ con NH₃:

$$303 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4 \frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4} = 151,5 \text{ mol NH}_3$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{151,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+20) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 3952 \text{ L NH}_3$$

b) Relacionando (NH₄)₂SO₄ con H₂SO₄:

$$303 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{SO}_4} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 2,97 \cdot 10^4 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de una disolución de H₂SO₄ de riqueza 50%:

$$2,97 \cdot 10^4 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 50\%}{50 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \cdot 50\%}{1,40 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 50\%} = 4,24 \cdot 10^4 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \cdot 50\%$$

(O.Q.L. Cádiz 2004)

5. Una muestra que consiste en una mezcla de cloruros de sodio y potasio pesa 0,3575 g, produce 0,1162 g de perclorato de potasio. Calcula los porcentajes de cada uno de los cloruros de la mezcla.

El perclorato de potasio formado procede del cloruro potasio de la mezcla original:

$$0,1162 \text{ g KClO}_4 \frac{1 \text{ mol KClO}_4}{138,6 \text{ g KClO}_4} \frac{1 \text{ mol KCl}}{1 \text{ mol KClO}_4} \frac{74,6 \text{ g KCl}}{1 \text{ mol KCl}} = 0,0625 \text{ g KCl}$$

El porcentaje de perclorato de potasio en la mezcla original es:

$$\frac{0,0625 \text{ g KCl}}{0,3575 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = 17,5\% \text{ KCl}$$

El resto es cloruro de sodio:

$$100\% \text{ mezcla} - 17,5\% \text{ KCl} = 82,5\% \text{ NaCl}$$

(O.Q.L. Cádiz 2004)

6. Un compuesto orgánico contiene un 51,613% de oxígeno, 38,709% de carbono y 9,677% de hidrógeno. Calcula:

a) Su fórmula empírica.

b) Si 2 g de esta sustancia, ocupan 0,9866 L a 1 atm de presión y 100°C, ¿cuál es su fórmula molecular?

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

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X a partir de su masa molar y simplificando ésta obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso éste se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M_r = \frac{2 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273+100) \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 0,9866 \text{ L}} = 62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tomando como base de cálculo 100 g de compuesto X:

$$\frac{51,613 \text{ g O}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \frac{62,0 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

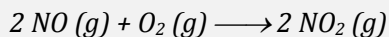
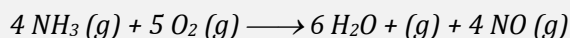
$$\frac{38,709 \text{ g C}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{62,0 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

$$\frac{9,677 \text{ g H}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} \frac{62,0 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Simplificando ésta se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es $(\text{CH}_3\text{O})_n$.

(O.Q.L. Cádiz 2004)

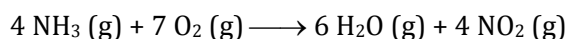
7. El proceso Ostwald para la fabricación de HNO_3 lleva consigo la oxidación del amoníaco por aire sobre un catalizador de platino, según:



¿Qué volumen de aire (éste contiene un 21% de oxígeno en volumen) a 27°C y 1 atm se necesita para la conversión completa por este proceso de 5 toneladas de NH_3 en NO_2 ?

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

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:



El número de moles de NH_3 a transformar es:

$$5 \cdot 10^6 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 2,94 \cdot 10^5 \text{ mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con O_2 :

$$2,94 \cdot 10^5 \text{ mol NH}_3 \frac{7 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol NH}_3} = 5,15 \cdot 10^5 \text{ mol O}_2$$

En una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar, relacionando O_2 con aire:

$$5,15 \cdot 10^5 \text{ mol O}_2 \frac{100 \text{ mol aire}}{21 \text{ mol O}_2} = 2,45 \cdot 10^6 \text{ mol aire}$$

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el aire es:

$$V = \frac{2,45 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273+27) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6,03 \cdot 10^7 \text{ L aire}$$

(O.Q.L. Cádiz 2004)

8. El cloro gaseoso (Cl_2) puede obtenerse en el laboratorio, en pequeñas cantidades haciendo reaccionar el dióxido de manganeso con ácido clorhídrico concentrado, según:



Se hacen reaccionar 100 g de MnO_2 con 0,8 L de disolución de HCl del 35,2% en masa y densidad $1,175 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Calcule:

a) La molaridad del ácido empleado.

b) El volumen de cloro producido en condiciones normales.

a) Tomando como base de cálculo 1 L de disolución de HCl:

$$\frac{10^3 \text{ mL HCl } 35,2\%}{1 \text{ L HCl } 35,2\%} \frac{1,175 \text{ g HCl } 35,2\%}{1 \text{ mL HCl } 35,2\%} \frac{35,2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g HCl } 35,2\%} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = \mathbf{11,33 \text{ M}}$$

b) Para calcular la cantidad de Cl_2 producido es necesario calcular previamente cuál es el reactivo limitante:

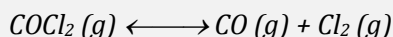
$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g MnO}_2 \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{86,9 \text{ g MnO}_2} = 1,15 \text{ mol MnO}_2 \\ 0,8 \text{ L HCl } 11,33 \text{ M} \frac{11,33 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 11,33 \text{ M}} = 9,07 \text{ mol HCl} \end{array} \right\} \text{La relación molar es } \frac{9,07 \text{ mol HCl}}{1,15 \text{ mol MnO}_2} = 7,9$$

Como la relación molar es > 4 quiere decir que sobra HCl, por lo que **MnO_2 es el reactivo limitante** que determina la cantidad de Cl_2 formada:

$$1,15 \text{ mol MnO}_2 \frac{1,15 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} \frac{22,4 \text{ L Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = \mathbf{25,8 \text{ L Cl}_2}$$

(O.Q.L. Cádiz 2005)

9. El fosgeno (COCl_2) se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono (CO) y cloro (Cl_2). En una experiencia se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente de 432 cm^3 de capacidad a 1000 K. Se alcanza el siguiente equilibrio:



Cuando se ha establecido el equilibrio se observa que la presión total del recipiente es igual a 2,175 atm. Calcula:

a) La K_c y K_p del equilibrio.

b) La presión parcial de cada gas.

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

a) Para calcular la constante de equilibrio de una reacción se construye la tabla de moles correspondiente al mismo:

	COCl_2	CO	Cl_2
$n_{\text{iniciales}}$	n	—	—
$n_{\text{transformados}}$	x	—	—
n_{formados}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	x	x
$n_t = (n - x) + x + x = n + x$			

El valor de x se obtiene a partir de la presión en el equilibrio. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$2,175 \text{ atm} \cdot 0,432 \text{ L} = (n + x) 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 1000 \text{ K}$$

Se obtiene, $(n + x) = 1,146 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$$n = 0,631 \text{ g COCl}_2 \frac{1 \text{ mol COCl}_2}{99 \text{ g COCl}_2} = 6,374 \cdot 10^{-3} \text{ mol COCl}_2$$

$$x = 1,146 \cdot 10^{-2} - 6,374 \cdot 10^{-3} = 5,085 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Aplicando la ley del equilibrio químico a la reacción:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$

Sustituyendo

$$K_c = \frac{(5,085 \cdot 10^{-3})^2}{(6,374 \cdot 10^{-3} - 5,085 \cdot 10^{-3}) 0,432} = 4,64 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 4,64 \cdot 10^{-2} (0,082 \cdot 1000) = 3,80$$

b) Las presiones parciales de cada gas se obtienen aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}} = \frac{xRT}{V} = \frac{5,085 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = \mathbf{0,965 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{(n-x)RT}{V} = \frac{1,289 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = \mathbf{0,245 \text{ atm}}$$

Con estos valores también se puede obtener el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,965)^2}{0,245} = \mathbf{3,80}$$

(O.Q.L. Cádiz 2005)

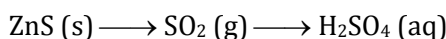
10. Una industria química obtiene ácido sulfúrico y cinc a partir de blenda (ZnS). La fábrica trata diariamente 100 toneladas de mineral que posee una riqueza del 60%.

a) Si el 1% del azufre se pierde como dióxido de azufre, calcule el volumen de este gas expulsado diariamente al exterior, suponiendo que sale a 27°C y 1 atm.

b) Si el 0,1% del dióxido de azufre se transforma en la atmósfera en ácido sulfúrico y cae a un estanque que contiene 1000 m³ de agua, calcule la molaridad de la disolución ácida formada.

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

a) La ecuación química correspondiente al proceso de transformación de blenda en ácido sulfúrico es:



Relacionando la cantidad de blenda con la de SO₂:

$$100 \cdot 10^6 \text{ g blenda} \frac{60 \text{ g ZnS}}{100 \text{ g blenda}} \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol ZnS}} = 6,16 \cdot 10^5 \text{ mol SO}_2$$

Si el 1% del SO₂ producido se expulsa al exterior:

$$6,16 \cdot 10^5 \text{ mol SO}_2 \text{ (producido)} \frac{1 \text{ mol SO}_2 \text{ (expulsado)}}{100 \text{ mol SO}_2 \text{ (producido)}} = 6,16 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V = \frac{6,16 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273 + 27) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{1,52 \cdot 10^5 \text{ L SO}_2}$$

b) La cantidad de H₂SO₄ formado a partir del SO₂ expulsado es:

$$6,16 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2 \text{ (expulsado)} \frac{0,1 \text{ mol SO}_2 \text{ (transformado)}}{100 \text{ mol SO}_2 \text{ (expulsado)}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ mol SO}_2} = 6,16 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

La concentración molar de la disolución obtenida, suponiendo que no existe variación de volumen, es:

$$\frac{6,16 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ m}^3 \text{ agua}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ agua}}{1000 \text{ L agua}} = \mathbf{6,16 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

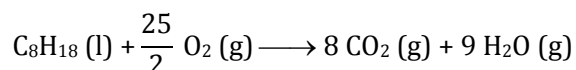
(O.Q.L. Cádiz 2005)

11. A efectos prácticos puede considerarse la gasolina (densidad = 0,8 kg/L) como octano (C_8H_{18}). Las entalpías estándar de formación del agua gaseosa, el dióxido de carbono y el octano son -242 kJ/mol, -394 kJ/mol y -250 kJ/mol, respectivamente. Calcule:

a) El calor producido en la combustión de 2 L de gasolina.

b) La energía necesaria por cada kilómetro, si un automóvil consume 5 L de gasolina cada 100 km.

a) La reacción de combustión del octano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (9 \cdot \Delta H_{H_2O}^\circ + 8 \cdot \Delta H_{CO_2}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{C_8H_{18}}^\circ) = \\ &= \left[9 \text{ mol } H_2O \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 8 \text{ mol } CO_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \left[1 \text{ mol } C_8H_{18} \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_r^\circ = -5080 \text{ kJ/mol}$.

El calor desprendido al quemarse 2 L de octano:

$$2 \text{ L } C_8H_{18} \frac{0,8 \text{ kg } C_8H_{18}}{1 \text{ L } C_8H_{18}} \frac{10^3 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ kg } C_8H_{18}} \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} \frac{-5080 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} = -7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

b) Relacionando el valor obtenido en el apartado anterior con los km recorridos:

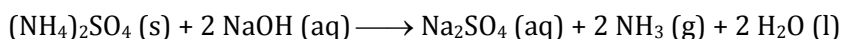
$$\frac{-7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}}{2 \text{ L } C_8H_{18}} \frac{5 \text{ L } C_8H_{18}}{100 \text{ km}} = -1783 \frac{\text{kJ}}{\text{km}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2005)

12. Hallar la pureza de una muestra de sulfato de amonio sabiendo que al tratar 1,316 kg de sulfato de amonio sólido impuro con disolución de hidróxido de sodio se recogen 377 L de amoníaco (que corresponden al 90% del volumen total de amoníaco desprendido), medidos a la temperatura de 18°C y la presión de mercurio de 742 mm.

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

La ecuación química correspondiente a la reacción entre $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NaOH es:



El volumen de NH_3 desprendido es:

$$377 \text{ L NH}_3 (\text{recogido}) \frac{100 \text{ L NH}_3 (\text{desprendido})}{90 \text{ L NH}_3 (\text{recogido})} = 418,8 \text{ L NH}_3 (\text{desprendido})$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NH_3 es:

Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$n = \frac{742 \text{ mmHg} \cdot 418,8 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 18) \text{ K}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{17,1 \text{ mol NH}_3}$$

Relacionando NH_3 con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

$$17,1 \text{ mol NH}_3 \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NH}_3} \frac{132 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1129 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1129 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1,316 \text{ kg muestra}} \frac{1 \text{ kg muestra}}{10^3 \text{ g muestra}} 100 = \mathbf{85,8\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

(O.Q.L. Cádiz 2006)

13. En un recipiente cerrado de 1,00 L en el que se ha hecho el vacío se introducen 1,988 g de yodo sólido (I_2). Se calienta hasta alcanzar una temperatura de 1473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según:



Calcula:

a) El grado de disociación del yodo.

b) Los valores de K_c y K_p .

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

El número de moles iniciales de yodo es:

$$1,988 \text{ g } I_2 \frac{254 \text{ g } I_2}{1 \text{ mol } I_2} = 7,83 \cdot 10^{-3} \text{ moles } I_2$$

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	I
$n_{\text{iniciales}}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	—
$n_{\text{transformados}}$	x	
n_{formados}	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	$7,8 \cdot 10^{-3} - x$	x
$n_{\text{total}} = 7,8 \cdot 10^{-3} - x + 2x = 7,8 \cdot 10^{-3} - x$		

El valor de x se obtiene a partir de la presión en el equilibrio. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$1,33 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L} = (7,8 \cdot 10^{-3} + x) 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 1473 \text{ K}$$

Se obtiene, $x = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ (disociados)}}{7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ (iniciales)}} = 0,41 \rightarrow \mathbf{41\%}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{4x^2}{(n-x)V}$$

Sustituyendo

$$K_c = \frac{4 (3,2 \cdot 10^{-3})^2}{(7,8 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-3}) 1} = \mathbf{8,9 \cdot 10^{-3}}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 8,9 \cdot 10^{-3} (0,082 \cdot 1473) = \mathbf{1,08}$$

(O.Q.L. Cádiz 2006)

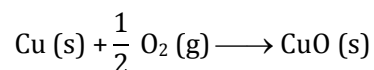
14. En el proceso de reacción del oxígeno con el cobre para formar óxido de cobre (II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre reaccionado, a 298 K y 760 mmHg. Calcule:

a) La entalpía de formación del óxido de cobre (II).

b) El calor desprendido cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,5 atm y 27°C.

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

a) La reacción de formación del CuO es:



La entalpía de esta reacción se obtiene el calor desprendido con la cantidad de Cu que reacciona:

$$\Delta H_f^\circ = \frac{-2,30 \text{ kJ}}{\text{g Cu}} \frac{63,5 \text{ g Cu}}{\text{mol Cu}} = -146,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

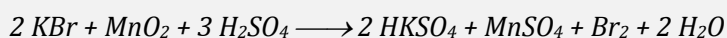
$$n = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 27) \text{ K}} = 6,1 \text{ mol O}_2$$

La cantidad de calor que se desprende cuando reacciona el O₂ es:

$$6,1 \text{ mol O}_2 \frac{-146,05 \text{ kJ}}{0,5 \text{ mol O}_2} = -1781,8 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Cádiz 2006)

15. El bromo se puede obtener en el laboratorio por reacción entre el bromuro de potasio, el ácido sulfúrico y el óxido de manganeso (IV), de acuerdo con la ecuación:



Calcule:

a) La cantidad (en gramos) de H_2SO_4 del 60% de riqueza en peso que se necesita para obtener 60,0 g de Br_2 .

b) Si se hacen reaccionar 6,372 g de KBr con 11,42 g de H_2SO_4 del 60% de riqueza en peso, en presencia de exceso de dióxido de manganeso, demuestre cuál de los compuestos es el reactivo limitante.

a) Relacionando Br_2 con H_2SO_4 :

$$60,0 \text{ g Br}_2 \frac{1 \text{ mol Br}_2}{159,8 \text{ g Br}_2} \frac{3 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Br}_2} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 110,4 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de H_2SO_4 de riqueza 60%:

$$110,4 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60\%}}{60 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{184 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60\%}}$$

b) El número de moles de cada reactivo es:

$$6,372 \text{ g KBr} \frac{1 \text{ mol KBr}}{119 \text{ g KBr}} = 0,054 \text{ mol KBr}$$

$$11,42 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60\%} \frac{60 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 60\%}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,070 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

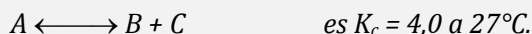
La relación molar entre ambos es:

$$\frac{0,070 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0,054 \text{ mol KBr}} = 1,3$$

Como la relación molar es $< 1,5$ quiere decir que sobra KBr, por lo que **H_2SO_4 es el reactivo limitante.**

(O.Q.L. Cádiz 2007)

16. La constante de equilibrio para el proceso en estado gaseoso:



A dicha temperatura y en un recipiente de 5 litros, inicialmente vacío, se introducen 1 mol de A y 1 mol de B.

Calcule:

a) La concentración molar de la especie C en el equilibrio.

b) Las presiones parciales y total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio.

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

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
$n_{\text{iniciales}}$	1	1	—
$n_{\text{transformados}}$	x	—	—
n_{formados}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$	$1 + x$	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{\frac{(1+x)}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(1-x)}{V}} = \frac{(x^2 + x)}{(1-x)V}$$

Sustituyendo

$$4 = \frac{(x^2 + x)}{(1-x)5} \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,912 \text{ mol}$$

La concentración de la especie C en el equilibrio es:

$$[C] = \frac{x}{V} = \frac{0,912 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,1824 \text{ M}}$$

b) Las presiones parciales de cada gas se obtienen aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_C = \frac{xRT}{V} = \frac{0,912 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 27) \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{4,49 \text{ atm}}$$

$$p_B = \frac{(1+x)RT}{V} = \frac{1,912 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 27) \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{9,41 \text{ atm}}$$

$$p_A = \frac{(1-x)RT}{V} = \frac{0,088 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 27) \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,43 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2007)

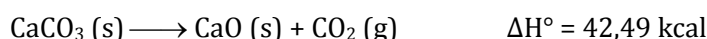
17. El calor de reacción correspondiente a la descomposición térmica del carbonato de calcio es $-42,49 \text{ kcal/mol}$, siendo los productos de reacción que se obtienen óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcule:

a) El consumo de carbón mineral que hay que añadir a un horno de calefacción para obtener una tonelada de óxido de calcio, suponiendo que el rendimiento térmico del horno sea del 70%. Se sabe que la entalpía de la reacción:



b) El volumen de CO_2 que se desprenden en este proceso en condiciones normales.

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición térmica del $CaCO_3$ es:



El calor necesario para obtener una tonelada de CaO es:

$$10^6 \text{ g CaO} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{42,49 \text{ kcal}}{1 \text{ mol CaO}} = 7,6 \cdot 10^5 \text{ kcal}$$

Como el rendimiento térmico del horno es del 70%:

$$7,6 \cdot 10^5 \text{ kcal} \frac{100 \text{ kcal (teóricas)}}{70 \text{ kcal (reales)}} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ kcal}$$

Relacionando este calor con el que se desprende en la combustión del carbono:

$$1,09 \cdot 10^6 \text{ kcal} \frac{1 \text{ mol C}}{94,52 \text{ kcal}} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C}$$

Suponiendo que el carbón contiene 100% de C, la masa correspondiente es:

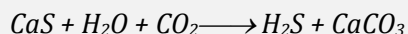
$$1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \mathbf{1,38 \cdot 10^5 \text{ g C}}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO_2 desprendido es:

$$1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C} \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol C}} \frac{22,4 \text{ L } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = \mathbf{2,58 \cdot 10^5 \text{ L } CO_2}$$

(O.Q.L. Cádiz 2007)

18. A partir del sulfuro de calcio se obtiene sulfuro de hidrógeno según la reacción:



El sulfuro de hidrógeno obtenido se oxida para obtener azufre según la reacción:



a) ¿Qué cantidad de azufre puede obtenerse a partir de 500 kg de una muestra que contiene un 80% de CaS?

b) ¿Qué volumen de aire, medido en c. n., es necesario utilizar para oxidar el sulfuro de hidrógeno procedente de la primera reacción? (Composición del aire: 20% de oxígeno).

a) Relacionando la muestra con azufre:

$$500 \cdot 10^3 \text{ g CaS } 80\% \frac{80 \text{ g CaS}}{100 \text{ g CaS } 80\%} \frac{1 \text{ mol CaS}}{72 \text{ g CaS}} \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol CaS}} \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} = \mathbf{1,78 \cdot 10^5 \text{ g S}}$$

b) Relacionando la muestra con H₂S:

$$500 \cdot 10^3 \text{ g CaS } 80\% \frac{80 \text{ g CaS}}{100 \text{ g CaS } 80\%} \frac{1 \text{ mol CaS}}{72 \text{ g CaS}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol CaS}} = 5,56 \cdot 10^3 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Relacionando H₂S con O₂ y aire:

$$5,56 \cdot 10^3 \text{ mol H}_2\text{S} \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{S}} \frac{22,4 \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \frac{100 \text{ L aire}}{20 \text{ L O}_2} = \mathbf{6,23 \cdot 10^5 \text{ L aire}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2008)

19. En un recipiente cerrado y vacío de 20 L se introducen 0,3 g de etano; 2,9 g de butano y 16 g de oxígeno. Se produce la combustión a 225°C. Calcula:

a) El volumen de aire, en c. n., que sería necesario para tener los 16 g de oxígeno.

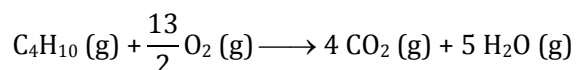
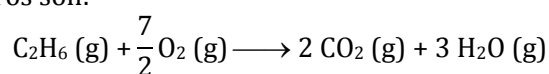
b) La presión total y las presiones parciales en la mezcla gaseosa final.

Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; composición volumétrica del aire: 20% O_2 , 80% N_2 .

a) Teniendo en cuenta que en las mezclas gaseosas la composición volumétrica coincide con la composición molar, relacionando O_2 con aire:

$$16 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \frac{100 \text{ mol aire}}{20 \text{ mol O}_2} \frac{22,4 \text{ L aire}}{1 \text{ mol aire}} = \mathbf{56 \text{ L aire}}$$

b) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las combustiones de los hidrocarburos son:



Relacionando los hidrocarburos con O_2 se obtiene la masa de éste que queda sin reaccionar:

$$0,3 \text{ g C}_2\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6} \frac{3,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 1,12 \text{ g O}_2$$

$$2,9 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{6,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 10,40 \text{ g O}_2$$

La cantidad O_2 que queda sin reaccionar es:

$$[16 \text{ g O}_2 (\text{inicial}) - (1,12 + 10,40) \text{ g O}_2 (\text{consum.})] \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 0,14 \text{ mol O}_2 (\text{sin reac.})$$

Relacionando los hidrocarburos con los productos se obtienen los moles de CO_2 y H_2O formados:

$$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ g C}_2\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6} \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 0,02 \text{ mol CO}_2 \\ 2,9 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{4 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 0,20 \text{ mol CO}_2 \end{array} \right\} \text{se obtienen } 0,22 \text{ mol CO}_2$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ g C}_2\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6} \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 0,03 \text{ mol H}_2\text{O} \\ 2,9 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = 0,25 \text{ mol H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{se obtienen } 0,28 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Las presiones parciales de cada gas se obtienen aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{xRT}{V} = \frac{0,14 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 225) \text{ K}}{20 \text{ L}} = \mathbf{0,29 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{xRT}{V} = \frac{0,22 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 225) \text{ K}}{20 \text{ L}} = \mathbf{0,45 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{xRT}{V} = \frac{0,28 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 + 225) \text{ K}}{20 \text{ L}} = \mathbf{0,58 \text{ atm}}$$

La presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0,29 + 0,45 + 0,58) \text{ atm} = \mathbf{1,32 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2008)

20. Durante la década de 1940, y debido a la escasez de gasolina, se utilizó como combustible para automóviles el monóxido de carbono obtenido a partir del carbón en los "gasógenos". Sabiendo que la combustión del CO (g) para dar CO₂ (g) tiene una variación de entalpía de -238 kJ·mol⁻¹ a 25°C:

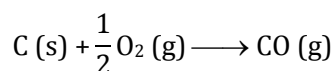
a) Calcula la entalpía de formación del monóxido de carbono.

b) ¿Qué cantidad de calor se podría obtener al quemar 100 m³ de CO medidos a 25°C y 750 mmHg?

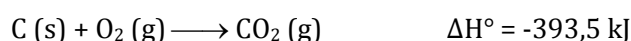
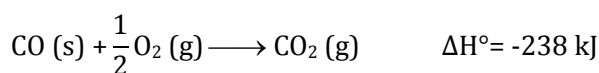
c) ¿Qué volumen ocuparía el O₂ necesario para la combustión del CO del apartado anterior, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura?

Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

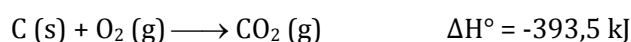
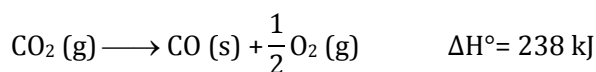
a) La ecuación química correspondiente a la formación del CO es:



Los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:



Sumando ambas se obtiene:



b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$n = \frac{750 \text{ mmHg} \cdot 100 \text{ m}^3}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 25) \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 4038 \text{ mol CO}$$

La cantidad de calor que se desprende cuando se quema el CO es:

$$4038 \text{ mol CO} \frac{-238 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -7,6 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

c) Relacionando CO y O₂:

$$4038 \text{ mol CO} \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CO}} = 2019 \text{ mol O}_2$$

El volumen ocupado por esta cantidad de gas es:

$$V = \frac{2019 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 25) \text{ K}}{750 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 50 \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

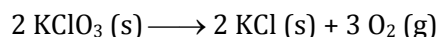
(O.Q.L. Cádiz 2008)

21. Una mezcla de dos sólidos (KClO_3 y KCl) pesa 66 g y contiene un 10% de humedad. Por calefacción prolongada se liberan 8 g de oxígeno. Calcula el porcentaje de ambos compuestos en la mezcla original anhidra.

La cantidad de muestra seca es:

$$66 \text{ g muestra húmeda} \frac{90 \text{ g muestra seca}}{100 \text{ g muestra húmeda}} = 59,4 \text{ g muestra seca}$$

La ecuación química correspondiente a la calefacción del KClO_3 es:



De acuerdo con la ecuación anterior, todo el O_2 liberado se debe al KClO_3 :

$$8 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} \frac{122,6 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 20,4 \text{ g KClO}_3$$

La cantidad restante de muestra es KCl :

$$59,4 \text{ g muestra seca} - 20,4 \text{ g KClO}_3 = 39,0 \text{ g KCl}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{20,4 \text{ g KClO}_3}{59,4 \text{ g muestra seca}} 100 = \mathbf{34,3\% \text{ KClO}_3}$$

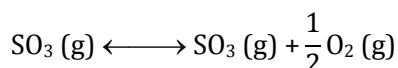
$$\frac{39,0 \text{ g KCl}}{59,4 \text{ g muestra seca}} 100 = \mathbf{65,7\% \text{ KCl}}$$

(O.Q.L. Cádiz 2009)

22. En la actualidad se está estudiando la utilización del SO_3 para almacenar energía solar. El SO_3 , es situado en una cámara cerrada, se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar produciendo SO_2 (g). A una cierta temperatura el trióxido se encuentra disociado en un 52% y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcule:

- a) La presión parcial de cada gas.
b) La constante K_p .

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:



La tabla de moles del equilibrio en función de la cantidad inicial de SO_3 , n, y del grado de disociación, α , es:

	SO_3	SO_2	O_2
$n_{\text{iniciales}}$	n	—	—
$n_{\text{transformados}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formados}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
	$n_t = (n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha = n + \frac{1}{2}n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{SO}_3} = p \cdot y_{\text{SO}_3} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \frac{1 - 0,52}{1 + \frac{0,52}{2}} = \mathbf{1,07 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = p \cdot y_{\text{SO}_2} = p \frac{n\alpha}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \frac{0,52}{1 + \frac{0,52}{2}} = \mathbf{1,16 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = p \cdot y_{\text{O}_2} = p \frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \frac{\frac{0,52}{2}}{1 + \frac{0,52}{2}} = \mathbf{0,58 \text{ atm}}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{SO}_3}}$$

Sustituyendo

$$K_p = \frac{(1,16) (0,58)^{1/2}}{(1,07)} = \mathbf{0,826}$$

23. Se dispone de una habitación de dimensiones 4 m x 4 m x 3 m que se calienta usando 1 kg de propano como combustible. Calcula:

a) La entalpía de combustión del propano.

b) La variación de la composición, en moles, del aire una vez que se haya consumido todo el propano.

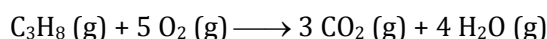
Datos. ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): CO₂ (g) = -393,5; H₂O (g) = -241,8; C₃H₈ (g) = -103,9

Composición volumétrica del aire: 78% N₂ y 22% O₂.

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

Nota. Se supone que el sistema es cerrado, la presión es constante e igual a 1 atm y la temperatura es de 25°C.

a) La reacción de combustión del propano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (4 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 3 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}^\circ) = \\ &= \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-103,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_c^\circ = -2043,8 \text{ kJ/mol}$.

b) La cantidad de aire contenida inicialmente en la habitación es:

$$V = (4 \text{ m} \cdot 4 \text{ m} \cdot 3 \text{ m}) = 48 \text{ m}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 48 \text{ m}^3}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273 + 25) \text{ K}} \frac{10^3 \text{ L aire}}{1 \text{ m}^3 \text{ aire}} = 1964,3 \text{ mol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa coinciden las composiciones volumétrica y molar. Las cantidades de N₂ y O₂ son respectivamente:

$$1964,3 \text{ mol aire} \frac{78 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol aire}} = 1532,2 \text{ mol N}_2$$

$$1964,3 \text{ mol aire} \frac{22 \text{ mol O}_2}{100 \text{ mol aire}} = 432,1 \text{ mol O}_2$$

La cantidad de O₂ consumido en la combustión de 1 kg de C₃H₈ es:

$$10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 113,6 \text{ mol O}_2$$

Mientras que la cantidad de N₂ después de la combustión permanece constante, la cantidad de O₂ que queda en la habitación es:

$$432,1 \text{ mol O}_2 (\text{inicial}) - 113,6 \text{ mol O}_2 (\text{gastado}) = 318,5 \text{ mol O}_2 (\text{sobrante})$$

Las cantidades de CO₂ y H₂O formados en la combustión de 1 kg de C₃H₈ son, respectivamente:

$$10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{3 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 68,2 \text{ mol CO}_2$$

$$10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 90,9 \text{ mol H}_2\text{O}$$

El número de moles totales de gas en la habitación es:

$$1532,2 \text{ mol N}_2 + 318,5 \text{ mol O}_2 + 68,2 \text{ mol CO}_2 + 90,9 \text{ mol H}_2\text{O} = 2009,8 \text{ mol aire}$$

La composición del aire en la habitación después de la combustión es:

$$\frac{1532,2 \text{ mol N}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = \mathbf{76,2\% N_2}$$

$$\frac{318,5 \text{ mol O}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = \mathbf{15,8\% O_2}$$

$$\frac{68,2 \text{ mol CO}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = \mathbf{3,4\% CO_2}$$

$$\frac{90,9 \text{ mol H}_2\text{O}}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = \mathbf{4,5\% H_2O}$$

La variación que experimentan los gases iniciales es:

$$78,0\% \text{ N}_2 \text{ (inicial)} - 76,2\% \text{ N}_2 \text{ (final)} = 1,8\%$$

$$22,0\% \text{ O}_2 \text{ (inicial)} - 15,8\% \text{ N}_2 \text{ (final)} = 6,2\%$$

(O.Q.L. Cádiz 2009)

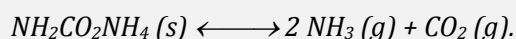
Universidad de Córdoba

1. Un recipiente cerrado de 1000 L de capacidad contiene 460 g de etanol puro (líquido) y aire (composición 80% N₂ y 20% O₂ en volumen) a 27°C y 1 atm de presión. Se provoca la combustión y se espera hasta que nuevamente la temperatura sea de 27°C. El volumen total permanece inalterado y se desprecian los volúmenes que pueden ocupar los sólidos y los líquidos frente a los gases. Calcule:

- Número total de moléculas presentes antes y después de la combustión.
- Las presiones parciales de cada componente después de la combustión y la presión total de la mezcla resultante.
- La densidad media de la mezcla final de gases.

(O.Q.L. Córdoba 2003)

2. Una muestra de 25 g de carbamato amónico sólido se introduce en un recipiente vacío de 3 litros y al calentar a 225°C se descompone según la reacción:

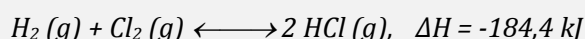


En el equilibrio la presión total del sistema es de 6 atmósferas. Calcule:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- El tanto por ciento de carbamato amónico que se ha descompuesto.
- La fracción molar en amoniaco.

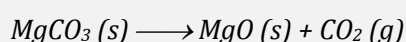
(O.Q.L. Córdoba 2003)

3. a) Para la reacción:



calcule la entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de los enlaces H-H y Cl-Cl son respectivamente 435 kJ/mol y 243 kJ/mol.

b) Con los datos aportados en la siguiente tabla, calcule el calor necesario a presión constante y a volumen constante para descomponer 121 g de carbonato de magnesio a 298 K según la reacción:



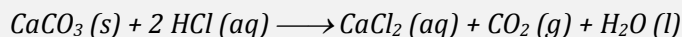
Sustancia	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
MgCO ₃ (s)	-1096,2	65,7
MgO (s)	-601,6	26,8
CO ₂ (g)	-393,5	213,4

c) Con los datos aportados en el apartado b), calcule la variación de energía libre de Gibbs a dicha temperatura. ¿Es espontáneo el proceso?

Dato = $8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Córdoba 2003)

4. A la temperatura de 25°C y 750 mm de Hg de presión reaccionan completamente 250 g de una piedra caliza con una disolución de HCl del 35% en peso y densidad 1,18 g/mL según la siguiente reacción:

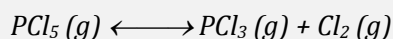


sabiendo que la piedra caliza tiene una riqueza en CaCO₃ (s) del 80%, calcule:

- El volumen de dióxido de carbono producido medido en las mismas condiciones de presión y temperatura de la reacción.
- El volumen de la disolución de HCl necesario.
- Cantidad de piedra caliza necesaria para obtener 1 kg de CaCl₂ (s).

(O.Q.L. Córdoba 2004)

5. Se introducen 14,2 g de PCl₅ en un recipiente cerrado de 0,5 litros a 32°C. Alcanzado el equilibrio, un análisis revela que se ha descompuesto el 50% del PCl₅ según la reacción:



Calcule:

- Concentraciones de cada componente en el equilibrio.
- K_p.
- Porcentaje de disociación y presiones parciales cuando se duplica el volumen.

(O.Q.L. Córdoba 2004)

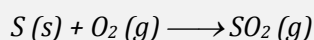
5. Sabiendo que las entalpías de combustión a 25°C de C (s), H₂ (g) y C₂H₅OH (l) son -393,5; -285,8 y -1366,8 kJ·mol⁻¹ respectivamente. Calcule:

- La entalpía de formación del etanol, C₂H₅OH (l).
- La variación de energía interna.
- ΔG° a esa temperatura.

Datos. Entropías molares estándar (J·mol⁻¹·K⁻¹): C (s) = 5,7; H₂ (g) = 130,6; O₂ (g) = 205; C₂H₅OH (l) = 160,7; constante R = 8,3 J·mol⁻¹·K⁻¹.

(O.Q.L. Córdoba 2004)

7. Una muestra de hulla contiene 1,6% en peso de azufre. Mediante la combustión, el azufre se oxida a dióxido de azufre gaseoso:



que contamina la atmósfera.

Un tratamiento posterior del dióxido de azufre con cal viva (CaO) transforma el SO_2 en $CaSO_3$. Si una central térmica consume diariamente 6600 t de hulla, calcule:

a) La masa (en kg) de SO_2 que se produce.

b) El volumen (en m^3) de SO_2 que se libera a una temperatura de $20^\circ C$ y 1 atm de presión.

c) Si el consumo diario de CaO es de 150 t ¿se puede eliminar todo el SO_2 producido? En caso contrario, ¿qué cantidad de SO_2 se libera a la atmósfera?

a) La cantidad S presente en la hulla es:

$$6600 \text{ t hulla} \frac{10^6 \text{ g hulla}}{1 \text{ t hulla}} \frac{1,6 \text{ g S}}{100 \text{ g hulla}} \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} = 3,3 \cdot 10^6 \text{ mol S}$$

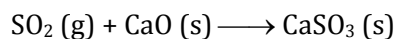
Relacionando S y SO_2 liberado en la combustión:

$$3,3 \cdot 10^6 \text{ mol S} \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} \frac{64 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} \frac{1 \text{ kg } SO_2}{10^3 \text{ g } SO_2} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ kg } SO_2$$

b) Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V = \frac{3,3 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (20 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 7,9 \cdot 10^4 \text{ m}^3 SO_2$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre SO_2 y CaO:



Relacionando CaO y SO_2 se obtiene la cantidad de SO_2 eliminado:

$$150 \cdot 10^6 \text{ g CaO} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol CaO}} \frac{64 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} \frac{1 \text{ kg } SO_2}{10^3 \text{ g } SO_2} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ kg } SO_2$$

Esta cantidad es menor que la obtenida en el apartado a), luego **NO se elimina todo el SO_2 producido.**

$$2,1 \cdot 10^5 \text{ kg } SO_2 \text{ (producido)} - 1,7 \cdot 10^5 \text{ kg } SO_2 \text{ (eliminado)} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ kg } SO_2 \text{ (liberado)}$$

(O.Q.L. Córdoba 2005)

8. En un recipiente de 1 L y a 100°C se encontró que las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 eran, respectivamente, 0,10 M y 0,12 M. $K_c = 0,212$ para la reacción:



- a) Razone si el sistema se encuentra en equilibrio. Si no lo está, ¿cómo deben variar las concentraciones de ambas sustancias para que se alcance el equilibrio a esa temperatura?
 b) Calcule las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio.
 c) Calcule K_p y las presiones en el equilibrio.

a) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción Q_c y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{0,12^2}{0,10} = 0,144 < 0,212$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c .

Para ello $[NO_2]$ debe aumentar y $[N_2O_4]$ debe disminuir, por lo tanto, **el sistema se desplaza hacia la formación de NO_2** .

b) Para calcular las concentraciones de equilibrio de una reacción se construye la tabla de moles correspondiente:

	N_2O_4	NO_2
$n_{iniciales}$	0,10	0,12
$n_{transformados}$	x	—
$n_{formados}$	—	2x
$n_{equilibrio}$	0,10 - x	0,12 + 2x

Aplicando la ley del equilibrio químico a la reacción:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \quad \text{sustituyendo} \quad 0,212 = \frac{(0,12 + 2x)^2}{0,10 - x}$$

Se obtiene, $x = 9,3 \cdot 10^{-3}$ M.

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = 0,139 \text{ M}$$

$$[N_2O_4] = 0,0907 \text{ M}$$

c) La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

permite calcular el valor de la constante K_p :

$$K_p = 0,212 (0,082 \cdot 373) = 6,48$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se calculan las presiones parciales de los gases en el equilibrio:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = [\text{N}_2\text{O}_4]RT = 0,0907 \frac{\text{mol}}{\text{L}} 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (100 + 273) \text{K} = \mathbf{2,774 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2]RT = 0,139 \frac{\text{mol}}{\text{L}} 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (100 + 273) \text{K} = \mathbf{4,251 \text{ atm}}$$

Con estos valores también se puede calcular la constante K_p :

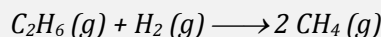
$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4,251^2}{2,774} = \mathbf{6,48}$$

(O.Q.L. Córdoba 2005)

9. Las entalpías normales de combustión del hidrógeno gaseoso, carbono sólido, metano gaseoso y etano gaseoso (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) son, respectivamente, $-285,8$; $-393,5$; $-889,5$ y $-1558,3$; siendo H_2O (l) y CO_2 (g) los productos de estas reacciones. Calcular:

a) La entalpía estándar de formación del metano y etano gaseosos.

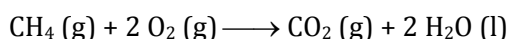
b) ΔH° de la reacción:



c) ΔG° de la reacción anterior. ¿Es espontánea esta reacción?

Sustancia	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$	$\text{H}_2 (\text{g})$
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	186,3	229,6	130,7

a) La entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 1 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{\text{CH}_4}^\circ) = \\ & -889,5 \text{ kJ} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta H_{\text{CH}_4}^\circ \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_{\text{CH}_4}^\circ = -75,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Procediendo de igual forma que con el metano:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + \frac{7}{2} \text{O}_2 (\text{g}) &\longrightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \\ -1558,3 \text{ kJ} &= \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ \end{aligned}$$

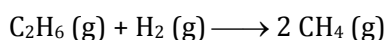
Se obtiene, $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ = -86,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^\circ = \left[2 \text{ mol CH}_4 \frac{-75,6 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} - 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-86,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] = -65,1 \text{ kJ}$$

c) Sea la reacción:



La variación de energía libre de una reacción viene dada por la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S_r^\circ = 2 \text{ mol CH}_4 \frac{186,3 \text{ J}}{\text{mol CH}_4 \cdot \text{K}} - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{229,6 \text{ J}}{\text{mol C}_2\text{H}_6 \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol H}_2 \frac{130,7 \text{ J}}{\text{mol H}_2 \cdot \text{K}} \right) = 12,3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

En el apartado anterior se ha obtenido que $\Delta H = -65,1 \text{ kJ}$, por lo tanto, en esta reacción se cumple que: $\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$

Es una reacción en la que sea cual sea el valor de la temperatura, se cumple que $\Delta G < 0$, por lo tanto, se trata de una **reacción que es espontánea a cualquier temperatura**.

$$\Delta G_r^\circ = -65,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 1,23 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = -68,7 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Córdoba 2005)

10. Las plantas utilizan CO_2 y H_2O para formar azúcares mediante en el proceso de fotosíntesis, de acuerdo a la reacción general:

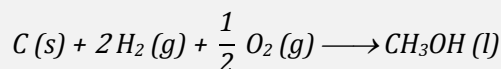


a) ¿Qué volumen de CO_2 a 30°C y 730 mm Hg utiliza una planta para sintetizar un 500 g de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)?

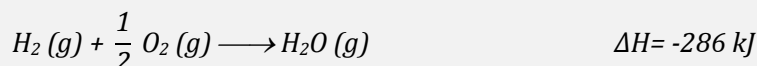
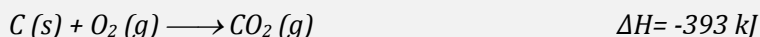
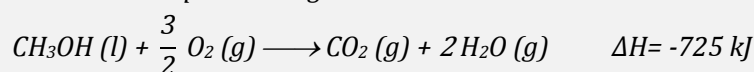
b) Sabiendo que el contenido en una muestra de aire contiene $0,035 \%$ v/v de CO_2 , ¿qué volumen de aire, en las condiciones normales de presión y temperatura, purifica la planta por cada 100 g de azúcares sintetizados?

(O.Q.L. Córdoba 2006)

11. La reacción de formación del metanol es:



A partir de las ecuaciones químicas siguientes:



a) El calor molar de formación del metanol.

b) La masa de hielo, a 0°C , que puede fundirse con la combustión de 1 litro de metanol (densidad = $0,792 \text{ g mL}^{-1}$).

(Datos: masa molecular metanol 32 g mol^{-1} ; calor latente de fusión del hielo = $334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

(O.Q.L. Córdoba 2006)

12. La descomposición del fosgeno se produce según la reacción:



En condiciones de equilibrio un recipiente de 1 litro contiene 1 mol de COCl_2 , 1 mol de CO y $0,25 \text{ mol}$ de Cl_2 . Calcule:

a) El valor de la constante de equilibrio.

b) Los moles de fosgeno que deben añadirse al equilibrio inicial para que una vez restablecido el equilibrio, se haya duplicado el número de moles de fosgeno.

(O.Q.L. Córdoba 2006)

13. Un pesticida contiene entre otras sustancias, sulfato de talio. Al disolver una muestra de 10,20 g del pesticida en agua y añadir yoduro de sodio se obtiene un precipitado de 0,1964 g de yoduro de talio. La reacción que se produce es:



a) ¿Cuál es el porcentaje en masa de Tl_2SO_4 en la muestra original?

b) Moles de disolución de NaI necesarios.

c) ¿Cuántos litros de una disolución conteniendo 20 mg/L de talio pueden prepararse con 250 g del pesticida?

Datos. (Masas en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{Tl} = 204,4$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142$; $\text{Tl}_2\text{SO}_4 = 504,8$; $\text{NaI} = 149,9$; $\text{TlI} = 331,3$.

a) La cantidad de TlI que precipita proporciona la de Tl_2SO_4 contenida en el pesticida:

$$\frac{0,1964 \text{ g TlI}}{10,20 \text{ g pesticida}} \frac{1 \text{ mol TlI}}{331,3 \text{ g TlI}} \frac{1 \text{ mol Tl}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol TlI}} \frac{504,8 \text{ g Tl}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Tl}_2\text{SO}_4} 100 = \mathbf{1,47\% \text{ Tl}_2\text{SO}_4}$$

b) La cantidad de TlI que precipita proporciona la NaI necesaria para la precipitación:

$$0,1964 \text{ g TlI} \frac{1 \text{ mol TlI}}{331,3 \text{ g TlI}} \frac{2 \text{ mol NaI}}{2 \text{ mol TlI}} = \mathbf{5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaI}}$$

c) La cantidad de Tl que contiene el pesticida es:

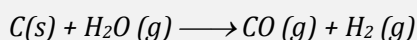
$$250 \text{ g pesticida} \frac{1,47 \text{ g Tl}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g pesticida}} \frac{1 \text{ mol Tl}_2\text{SO}_4}{504,8 \text{ g Tl}_2\text{SO}_4} \frac{2 \text{ mol Tl}}{1 \text{ mol Tl}_2\text{SO}_4} \frac{204,4 \text{ g Tl}}{1 \text{ mol Tl}} = 2,976 \text{ g Tl}$$

Relacionando la cantidad de Tl que contiene el pesticida con la disolución a preparar:

$$2,976 \text{ g Tl} \frac{10^3 \text{ mg Tl}}{1 \text{ g Tl}} \frac{1 \text{ L disolución}}{20 \text{ mg Tl}} = \mathbf{148,8 \text{ L disolución}}$$

(O.Q.L. Córdoba 2007)

14. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H₂), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:



a) Determinar: la entalpía estándar de esta reacción, el cambio de entropía y el valor de la energía de Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explicar si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.

b) Escribir las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcular la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H₂, para dar CO₂ y agua líquida.

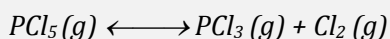
c) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 litros de gas de agua (medidos a 1 atm de presión y 298 K)? (composición del gas de agua: 50% CO y 50% H₂, v/v).

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

Datos termodinámicos a 298 K	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)
C (s)	0	43,5
H ₂ O (g)	-241,6	188,7
CO ₂ (g)	-393,7	213,6
CO (g)	-110,5	197,5
H ₂ O (l)	-285,8	69,91
H ₂ (g)	0	130,6

(O.Q.L. Córdoba 2007)

15. En un recipiente de 10 L se ponen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360°C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica:



cuya constante de equilibrio $K_c = 0,010 \text{ mol/L}$ a 360°C. Calcule:

a) La composición, α , las presiones parciales en el equilibrio y K_p .

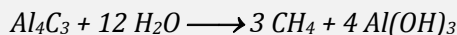
b) Si sobre el equilibrio anterior se agrega 1 mol de Cl₂ ($V = \text{cte}$), calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

c) Si sobre el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen del recipiente a 5 L, calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

(O.Q.L. Córdoba 2007)

16. Se dispone de 1200 litros de agua ($\rho = 1 \text{ g/mL}$) y de 1000 kg de carburo de aluminio (Al_4C_3) de una pureza del 91,3%.

a) Determine el reactivo limitante en la reacción de obtención de metano:



b) Calcule el volumen de metano que se puede obtener a una temperatura de 16°C y 736 mmHg, suponiendo una pérdida del 1,8% del gas producido.

c) Calcule el volumen de aire necesario para la combustión del metano en las condiciones mencionadas.

Datos. Masas moleculares en (g/mol): $\text{Al}_4\text{C}_3 = 143,91$; $\text{H}_2\text{O} = 18$; $\text{CH}_4 = 16$; porcentaje de oxígeno en el aire = 21% en volumen).

a) El número de moles de cada reactivo es:

$$1200 \text{ L H}_2\text{O} \frac{10^3 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 6,67 \cdot 10^4 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$1000 \text{ kg Al}_4\text{C}_3 \frac{10^3 \text{ g Al}_4\text{C}_3}{1 \text{ kg Al}_4\text{C}_3} \frac{1 \text{ mol Al}_4\text{C}_3}{144 \text{ g Al}_4\text{C}_3} = 6,94 \cdot 10^3 \text{ mol Al}_4\text{C}_3$$

La relación molar entre ambas sustancias es:

$$\frac{6,67 \cdot 10^4 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,94 \cdot 10^3 \text{ mol Al}_4\text{C}_3} = 9,6 < 12$$

como la relación molar es menor que 12 quiere decir que queda Al_4C_3 sin reaccionar por lo que el **H_2O es el reactivo limitante** que determina la cantidad de CH_4 que se obtiene.

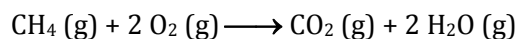
b) Relacionando H_2O con CH_4 y teniendo en cuenta que si se pierde el 1,8% del CH_4 formado se obtiene en la práctica un 98,2% del mismo:

$$6,67 \cdot 10^4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{3 \text{ mol CH}_4}{12 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{3 \text{ mol CH}_4 \text{ (reales)}}{100 \text{ mol CH}_4 \text{ (teóricos)}} = 16375 \text{ mol CH}_4$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el volumen ocupado por el gas:

$$V = \frac{16375 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+16) \text{ K}}{736 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4}{10^3 \text{ L CH}_4} = 400,7 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del CH_4 es:



Relacionando CH_4 con O_2 :

$$16375 \text{ mol CH}_4 \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = 32750 \text{ mol O}_2$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el volumen ocupado por el gas:

$$V = \frac{32750 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+16) \text{ K}}{736 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ O}_2}{10^3 \text{ L O}_2} = 801,4 \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

Relacionando O_2 con aire:

$$801,4 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \frac{100 \text{ m}^3 \text{ aire}}{21 \text{ m}^3 \text{ O}_2} = \mathbf{3816,3 \text{ m}^3 \text{ aire}}$$

(Este problema es similar al 3 de la Comunidad Valenciana 1998)

(O.Q.L. Córdoba 2008)

17. La combustión de 12,40 g de metano, llevada a cabo a presión constante, desprende 689,5 kJ, referidos a la temperatura de 25°C. Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua producida está en estado líquido, determine:

- a) La entalpía estándar de combustión del metano.
 b) La energía de Gibbs correspondiente a la combustión del metano a 25°C.
 c) La entalpía de formación del metano a 25°C.

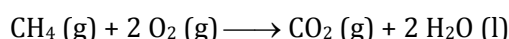
Datos. Masas atómicas: C=12; H=1.

	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH_f° (kJ/mol)			-393,5	-285,8
S° (J/mol·K)	186,3	205,1	213,7	69,9

a) La entalpía de combustión del metano es:

$$\frac{-689,5 \text{ kJ}}{12,40 \text{ g CH}_4} \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} = \mathbf{-889,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del metano es:



La variación de energía libre de un proceso, ΔG° , se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La variación de entropía de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta S_r^\circ = \sum (n_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta S_c^\circ = (2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + S_{\text{CO}_2}^\circ) - (S_{\text{CH}_4}^\circ + 2 \cdot S_{\text{O}_2}^\circ)$$

$$\Delta S_c^\circ = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{69,9 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,7 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_4 \frac{186,3 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 2 \text{ mol O}_2 \frac{205,1 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = \frac{-243 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Sustituyendo en la expresión de ΔG° se obtiene:

$$\Delta G_r^\circ = \frac{-889,7 \text{ kJ}}{\text{mol}} - (273+25) \frac{-243,0 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-817,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

c) De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

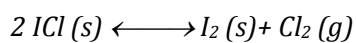
$$\Delta H_c^\circ = (2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ) - (\Delta H_{\text{CH}_4}^\circ)$$

$$1 \text{ mol CH}_4 \frac{-889,7 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta H_{\text{CH}_4}^\circ$$

Se obtiene, $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = \mathbf{-75,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

(O.Q.L. Córdoba 2008)

18. A 25°C el equilibrio:



posee un valor de la constante $K_p = 0,24$.

Si se colocan 2 moles de cloro y un exceso de yodo en un recipiente de 1 L, calcule:

a) La presión de cloro y su concentración en el equilibrio.

b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

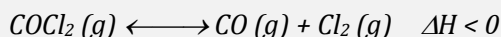
c) La cantidad de ICl formado.

Datos. Masas moleculares (g/mol): ICl = 162,4; I_2 = 253,8; Cl_2 = 71,0. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Córdoba 2008)

Universidad de Sevilla

1. El fosgeno (COCl_2) es un importante producto intermedio en la fabricación de algunos plásticos. A 500°C se descompone en CO (g) y Cl_2 (g) estableciéndose el siguiente equilibrio:



a) A 500°C , y una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de CO , Cl_2 y COCl_2 son $0,413$ atm, $0,237$ atm y $0,217$ atm, respectivamente. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c a 500°C .

Aplicando la ley del equilibrio químico a la reacción anterior:

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,237 \cdot 0,413}{0,217} = \mathbf{0,451}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p(\text{RT})^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

$$K_c = \frac{0,451 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (500 + 273) \text{ K}} = \mathbf{7,12 \cdot 10^{-3}}$$

b) Inicialmente, un matraz de $5,00$ L contiene COCl_2 , Cl_2 y CO a las presiones parciales de $0,689$ atm, $0,250$ atm y $0,333$ atm, respectivamente:

b1) Justifica que en esas condiciones el sistema no está en equilibrio.

Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción Q_p y se compara con el valor de K_p :

$$Q_p = \frac{(p_{\text{CO}})_0 (p_{\text{Cl}_2})_0}{(p_{\text{COCl}_2})_0} = \frac{0,333 \cdot 0,250}{0,689} = 0,121 < 0,451$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

Para que se alcance éste a la misma temperatura, el valor de Q_p debe aumentar hasta igualarse al valor de K_p .

Para ello p_{CO} y p_{Cl_2} deben aumentar y p_{COCl_2} debe disminuir, luego **el sistema se desplazará hacia la formación de CO y Cl_2** .

b2) Después de establecerse el equilibrio a 500°C , la presión parcial de COCl_2 es $0,501$ atm. Calcule las presiones parciales de CO y Cl_2 en el equilibrio.

Se construye la tabla de presiones correspondiente:

	COCl_2	CO	Cl_2
p_{inicial}	0,689	0,333	0,250
$p_{\text{transformado}}$	x	—	—
p_{formado}	—	p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$0,689 - p$	$0,333 + p$	$0,250 + p$

Para conocer las presiones en el equilibrio:

$$p_{\text{COCl}_2} = 0,689 - p = 0,501 \quad p = 0,188 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 0,250 + p = \mathbf{0,438 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}} = 0,333 + p = \mathbf{0,521 \text{ atm}}$$

b3) Calcule las concentraciones molares de cada una de las especies en el equilibrio.

Las concentraciones se obtienen mediante la ecuación de estado de los gases ideales:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{RT} = \frac{0,501 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 500) \text{ K}} = \mathbf{7,90 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{0,521 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 500) \text{ K}} = \mathbf{8,22 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{0,438 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 500) \text{ K}} = \mathbf{6,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

b4) Calcule el grado de disociación del COCl₂.

El grado de disociación, α , se obtiene relacionando la presión (moles) de fosgeno disociado con la presión (moles) de fosgeno inicial:

$$\alpha = \frac{\text{moles COCl}_2 \text{ disociados}}{\text{moles COCl}_2 \text{ iniciales}} = \frac{p}{(p_{\text{COCl}_2})_0} = \frac{0,188}{0,689} = 0,273 \rightarrow \mathbf{27,3\%}$$

c) ¿En qué sentido se desplazará el sistema en equilibrio si?:

c1) el sistema se expande.

Si el sistema se expande disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, para contrarrestar este efecto, el sistema se desplazará en el sentido en el que aumente la presión.

Para que aumente la presión, el sistema debe desplazarse en el sentido en el que se aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, por lo tanto, el **sistema se desplaza hacia la formación de CO y Cl₂**.

c2) se añade He.

Si se añade He (gas inerte) al sistema puede hacerse de dos formas:

- **a V cte:** sólo **aumenta la presión total** del sistema por adición de un nuevo componente gaseoso **sin que se produzca modificación del equilibrio**.
- **a p cte:** se produce un aumento del volumen a T cte. Esta situación es la misma que la del apartado c1).

c3) se elimina Cl₂.

Si se elimina cloro, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para contrarrestar este efecto, el sistema se desplazará en el sentido en el que se reponga el cloro extraído, por lo tanto, el **sistema se desplaza hacia la formación de CO y Cl₂.**

c4) se aumenta la temperatura.

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para contrarrestar este efecto, el sistema se desplazará en el sentido en el que descienda la temperatura.

Para que descienda la temperatura, el sistema debe desplazarse en el sentido en el que se consuma calor y como se trata de un proceso **exotérmico**, para que se consuma calor el **sistema se desplaza hacia la formación de COCl₂.**

También se puede explicar por medio de la ecuación de van't Hoff que indica la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Como $T_2 > T_1$, $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$ y al ser $\Delta H < 0$ todo el término de la derecha es < 0 ; por lo tanto,

$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0$ lo que implica que $K_{p_2} < K_{p_1}$.

(O.Q.L. Sevilla 2004)

2. Algunos compuestos alifáticos organoclorados (como el cloruro de metilo, tricloroetano y tricloroetileno) se utilizan con profusión en el desengrasado de metales, lavado en seco, aerosoles, pinturas, adhesivos, etc. Se calcula que cerca del 70% de estos productos se escapan hacia la troposfera, donde intervienen en numerosas reacciones radicalarias, algunas de consecuencias todavía desconocidas.

Un compuesto organoclorado dio los siguientes porcentajes en su composición: 24,2% de carbono, 71,7% de cloro y 4,1% de hidrógeno. Además, 1 L de dicho compuesto en estado gaseoso, medido a 745 mmHg y 110°C, tiene una masa de 3,1 g.

Deduzca las fórmulas empírica y molecular de dicho compuesto.

Previamente a la obtención de las fórmulas se calcula la masa molar de la sustancia problema (X). Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

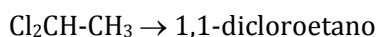
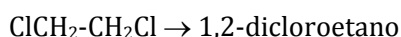
$$M_r = \frac{3,1 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 110) \text{ K}}{745 \text{ mm Hg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} 1 \text{ L}} = 99,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para obtener las fórmulas:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{24,2 \text{ g C}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{99,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{71,7 \text{ g Cl}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol Cl}}{35,5 \text{ g Cl}} \frac{99,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \\ \frac{4,1 \text{ g H}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} \frac{99,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 4 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Fórmula molecular : } \text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_4 \\ n = \frac{99,3}{(12 + 35,5 + 2)} = 2 \\ \text{Fórmula empírica : } (\text{CClH}_2)_n \end{array} \right.$$

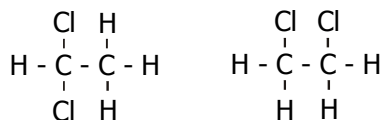
b) Establecida la fórmula molecular, indique el tipo de isomería que presenta dicho compuesto. Escriba y nombre los isómeros posibles.

Se trata de un hidrocarburo de 2 carbonos que no presenta insaturaciones, luego la única **isomería** posible es **de posición** de los átomos de cloro. Los dos isómeros posibles son:



c) Sabiendo que este compuesto presenta un momento dipolar neto, determine la fórmula desarrollada del mismo.

Tanto el 1,1-dicloroetano como el 1,2-dicloroetano presentan $\mu \neq 0$. Sus fórmulas desarrolladas son:

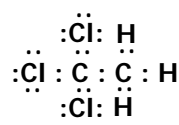
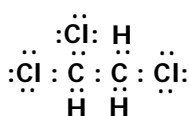


d) ¿Qué compuesto presentará un punto de ebullición más alto, el cloruro de metilo o tricloroetano? Razone la respuesta.

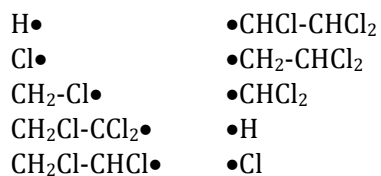
Por tratarse de dos sustancias polares, presentará un punto de ebullición más elevado la sustancia que tenga mayor masa molar, en ella habrá más fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo.

Sustancia	Fórmula	M_r (g/mol)
Tricloroetano	$\text{CCl}_3\text{-CH}_3$	133,5
cloruro de metilo	CH_3Cl	50,5

e) Establezca las estructuras de Lewis del tricloroetano. ¿Qué tipo de radicales generaría el tricloroetano al irradiarlo con una energía ($h\nu$) adecuada?



■ En el caso del 1,1,2-tricloroetano se pueden dar 5 posibles roturas:



■ En el caso del 1,1,1-tricloroetano se pueden dar 3 posibles roturas:



(O.Q.L. Sevilla 2004)

3. La industria química utiliza grandes cantidades de ácidos. De hecho entre los diversos productos químicos de más producción de la industria española (tanto orgánicos como inorgánicos) está el ácido nítrico que encuentra sus principales aplicaciones en la industria de los fertilizantes, explosivos y fabricación de productos químicos.

a) En un frasco de ácido nítrico concentrado, se lee las siguientes inscripciones:

masa molecular: 63,01

densidad: 1,38

riqueza en peso: 60%

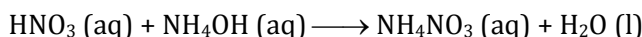
a1) ¿Cuántos mL de este ácido son necesarios para preparar 250 mL de una disolución de HNO_3 2 M?

Llamando D_{2M} a la disolución 2 M y $D_{60\%}$ a la disolución del 60%:

$$0,25 \text{ L } D_{2M} \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L } D_{2M}} \frac{63,01 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \frac{100 \text{ g } D_{60\%}}{60 \text{ g HNO}_3} \frac{1 \text{ mL } D_{60\%}}{1,38 \text{ g } D_{60\%}} = 38 \text{ mL } D_{60\%}$$

a2) ¿Cuántos mL de HNO_3 2 M son necesarios para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación de 50 mL de hidróxido amónico 0,5 M? Justifique, cualitativamente si en el punto de equivalencia el pH será ácido, básico o neutro.

La reacción de neutralización es:



Llamando $D_{\text{NH}_4\text{OH}}$ a la disolución de NH_4OH 0,5 M, el número de moles de soluto contenidos en 50 mL de la misma es:

$$0,05 \text{ L } D_{\text{NH}_4\text{OH}} \frac{0,5 \text{ mol NH}_4\text{OH}}{1 \text{ L } D_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{OH}$$

Relacionando NH_4OH y HNO_3 2 M:

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{OH} \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol NH}_4\text{OH}} \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L } D_{2M}} \frac{10^3 \text{ mL } D_{2M}}{1 \text{ L } D_{2M}} = 12,5 \text{ mL } D_{2M}$$

Como reaccionan cantidades estequiométricas, en el punto de equivalencia sólo hay NH_4NO_3 :



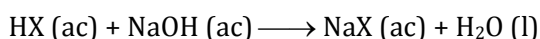
- El ion nitrato no se hidroliza ya que es la base conjugada del ácido nítrico (ácido fuerte).
- El ion amonio es el ácido conjugado del amoníaco (base débil), por tanto, se hidroliza de acuerdo con la reacción:



Como se observa, en esta reacción **se producen iones H_3O^+** , luego el **pH** de la disolución es **ácido**.

b) Se le dio a un estudiante un ácido desconocido, que podía ser ácido acético, (CH_3COOH), ácido pirúvico ($\text{CH}_3\text{COCO}\text{OH}$) o ácido propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\text{OH}$). El estudiante preparó una disolución del ácido desconocido disolviendo 0,100 g del mismo en 50,0 mL de agua. A continuación, valoró la disolución hasta el punto de equivalencia consumiéndose 11,3 mL de una disolución de NaOH 0,100 M. Identifique razonadamente el ácido desconocido.

Llamando HX al ácido desconocido, la reacción de neutralización del mismo es:



Llamando D_{NaOH} a la disolución de NaOH 0,100 M y relacionando la cantidad de esta disolución que se neutraliza con la disolución del ácido HX:

$$11,3 \cdot 10^{-3} \text{ L } D_{\text{NaOH}} \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L } D_{\text{NaOH}}} \frac{1 \text{ mol HX}}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol HX}$$

Relacionando los gramos y moles del ácido HX:

$$\frac{0,100 \text{ g HX}}{1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol HX}} = 88,5 \frac{\text{g}}{\text{mol HX}}$$

Calculando las masas molares de los ácidos propuestos:

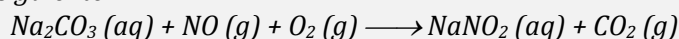
Ácido	Fórmula	M_r (g/mol)
acético	CH_3COOH	60
propiónico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74
pirúvico	$\text{CH}_3\text{COCO}\text{OH}$	88

Se observa que la masa molar obtenida a partir de la reacción de neutralización coincide con la del **ácido pirúvico** que, por tanto, será la sustancia problema.

(O.Q.L. Sevilla 2004)

Universidad de Almería

1. El nitrito de sodio se puede obtener haciendo pasar una mezcla gaseosa de monóxido de nitrógeno y oxígeno a través de una disolución acuosa de carbonato sódico. La reacción sin ajustar es la siguiente:

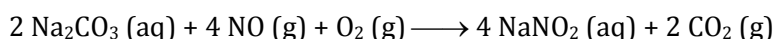


A través de 250 mL de Na_2CO_3 (aq) 2 molar, se hace pasar 45 g de NO (g) y O_2 (g) en considerable exceso, obteniéndose 62,1 g de nitrito de sodio.

a) Determinar cuál es el reactivo limitante.

b) Calcular el rendimiento en la obtención del nitrito de sodio.

a) La ecuación química ajustada es:



Para determinar el reactivo limitante se calculan los moles iniciales de cada una de las sustancias reaccionantes. Llamando $D_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ a la disolución de Na_2CO_3 2 M:

$$0,25 \text{ L } D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \frac{2 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ L } D_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 0,5 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$45 \text{ g NO} \frac{1 \text{ mol NO}}{30 \text{ g NO}} = 1,5 \text{ mol NO}$$

La relación entre las cantidades molares de NO y Na_2CO_3 presentes es mayor que la estequiométrica:

$$\frac{\text{mol NO}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,5}{0,5} = 3 > 2$$

lo que quiere decir que queda NO sin reaccionar y que, por lo tanto, **Na_2CO_3 es el reactivo limitante.**

b) Para calcular el rendimiento de la reacción es preciso calcular la cantidad de NaNO_2 que se debería haber obtenido a partir del reactivo limitante y relacionarla con la cantidad de sustancia obtenida:

$$0,5 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{4 \text{ mol NaNO}_2}{2 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{69 \text{ g NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} = 69 \text{ g NaNO}_2$$

$$\text{rendimiento} = \frac{62,1 \text{ g NaNO}_2 (\text{real})}{69 \text{ g NaNO}_2 (\text{teórico})} 100 = 90\%$$

(O.Q.L. Almería 2005)

2. Es difícil preparar algunos compuestos de forma directa a partir de sus elementos. Para estos compuestos orgánicos es más fácil medir la entalpía estándar de combustión haciendo reaccionar el compuesto con exceso de $O_2(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

Calcular la entalpía estándar de formación de los siguientes compuestos:

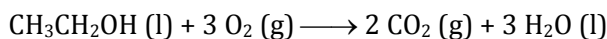
a) Etanol (l) (CH_3CH_2OH)

Entalpías de formación a 25°C (kJ/mol)		Entalpía de combustión a 25°C (kJ/mol)
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$CH_3CH_2OH(l)$
-393,5	-285,8	-1365,6

b) Ciclohexano (l) (C_6H_{12})

Entalpías de formación a 25°C (kJ/mol)		Entalpía de combustión a 25°C (kJ/mol)
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}(l)$
-393,5	-285,8	-3920,0

a) La entalpía de la reacción de combustión del etanol (l) puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



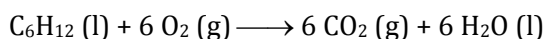
$$\Delta H_r^\circ = \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= (3 \cdot \Delta H_{H_2O}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{CO_2}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{C_2H_6O}^\circ) = \\ &= -1365,6 \text{ kJ} = \left[3 \text{ mol } H_2O \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 2 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \Delta H_{C_2H_6O}^\circ \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_{C_2H_6O}^\circ = -278,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Realizando el mismo procedimiento en la combustión del ciclohexano (l):



$$-3920,0 \text{ kJ} = \left[6 \text{ mol } H_2O \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 6 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \Delta H_{C_6H_{12}}^\circ$$

Se obtiene, $\Delta H_{C_6H_{12}}^\circ = -155,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Almería 2005)

3. Hacer un esquema del ciclo de Born-Haber para el LiF (s) y calcular su energía reticular.

Datos:

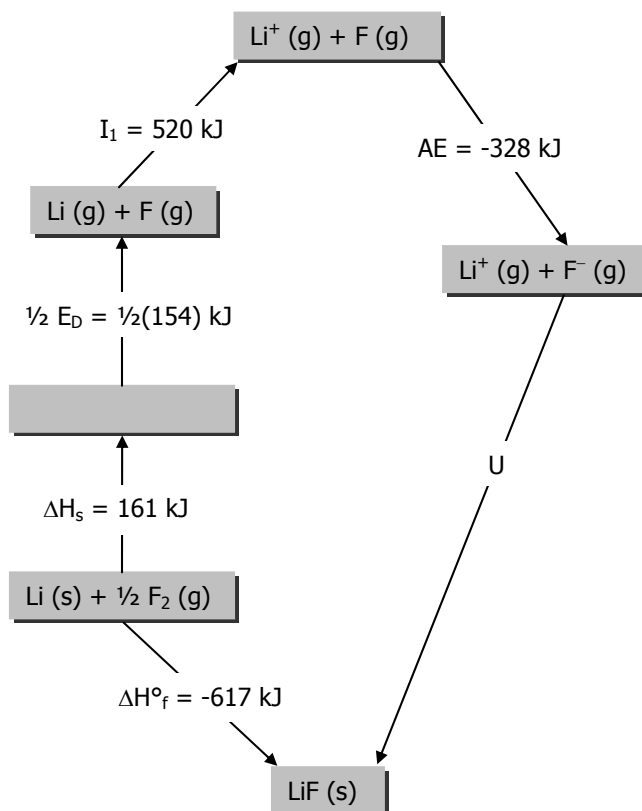
Calor de formación del LiF (s) (kJ/mol) = -617

Energía de disociación del F₂ (g) (kJ/mol) = 154

Afinidad electrónica del F (g) (kJ/mol) = -328

Energía de ionización del Li (g) (kJ/mol) = 520

Calor de sublimación del Li (s) (kJ/mol) = 161



Aplicando la ley de Hess se puede calcular la energía reticular del LiF:

$$\Delta H_f^\circ (\text{LiF}) = \Delta H_s (\text{Li}) + \frac{1}{2} E_D (\text{F}_2) + I_1 (\text{Li}) + AE (\text{F}) + U$$

$$-617 = 161 + \frac{1}{2} (154) + 520 - 328 + U$$

$$U = -1047 \text{ kJ/mol}$$

(O.Q.L. Almería 2005)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de BALEARES

1. Al preparar una disolución de ácido clorhídrico 1 M ha resultado algo diluido, pues sólo es 0,932 M. Calcula el volumen de ácido clorhídrico de riqueza 32,14% en masa y densidad 1,16 g/mL que es necesario añadir a 1 L de la disolución original para que resulte exactamente 1 M. Suponer que no hay contracción de volumen al mezclar los dos ácidos.

- Moles de HCl que contiene la disolución mal preparada:

$$1 \text{ L disolución} \frac{0,932 \text{ mol HCl}}{\text{L disolución}} = 0,932 \text{ mol HCl}$$

- Llamando D_{HCl} a la disolución de riqueza 32,14%, si se añaden x mL de la misma el número de moles de HCl correspondiente es:

$$x \text{ mL } D_{\text{HCl}} \frac{1,16 \text{ g } D_{\text{HCl}}}{1 \text{ mL } D_{\text{HCl}}} \frac{32,14 \text{ g HCl}}{100 \text{ g } D_{\text{HCl}}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,0102 x \text{ mol HCl}$$

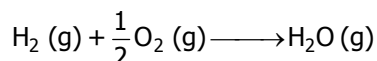
Al mezclar ambas disoluciones se debe obtener una disolución de concentración 1 M:

$$\frac{(0,932 + 0,0102 x) \text{ mol HCl}}{(1 + 0,001 x) \text{ L disolución}} = 1 \text{ M} \quad \text{se obtiene} \quad x = \mathbf{7,4 \text{ mL HCl } 32,14\%}$$

(O.Q.L. Baleares 2001)

2. Un recipiente cerrado y aislado del exterior a 25°C y presión de 1 atm contiene 1 mol de hidrógeno molecular y 0,5 moles de oxígeno molecular. Por medio de una chispa eléctrica se provoca la explosión de la mezcla. Calcula la temperatura y la presión máximas conseguidas teóricamente por el vapor de agua formado en el proceso. El calor de formación del vapor de agua a volumen constante es -57,5 kcal/mol y la capacidad calorífica a volumen constante del vapor de agua entre 25°C y temperaturas muy elevadas es de 0,68 cal/°C g.

Considerando un proceso adiabático, para la reacción:



se cumple que:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} + m C_{v(\text{H}_2\text{O})} \Delta T = 0$$

donde:

$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ es el calor desprendido en la reacción.

$m C_{v(\text{H}_2\text{O})} \Delta T$ representa el calor sensible necesario para elevar la temperatura del $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ desde 25°C hasta T.

Sustituyendo:

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-57,5 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} 0,68 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (T - 25)^\circ\text{C} = 0$$

Se obtiene, $T = 4722^\circ\text{C}$.

Suponiendo un recipiente de 1 L y aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se calcula la presión ejercida por el vapor de agua a esa temperatura:

$$p = \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (4722 + 273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 409,6 \text{ atm}$$

(O.Q.L. Baleares 2001)

3. Cuando se queman 2,371 g de carbono, se forman 8,688 g de un óxido de este elemento. En condiciones normales, 1 litro este óxido pesa 1,9768 g. Encontrar su fórmula.

En primer lugar se calcula la masa molar del óxido:

$$M_r = 1,9768 \frac{\text{g}}{\text{L}} 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 44,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

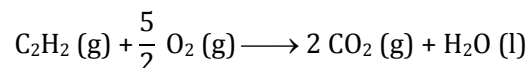
Para obtener la fórmula molecular del óxido:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{2,371 \text{ g C}}{8,688 \text{ g óxido}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{44,2 \text{ g óxido}}{1 \text{ mol óxido}} = 1 \frac{\text{mol C}}{\text{mol óxido}} \\ 8,688 \text{ g óxido} - 2,371 \text{ g C} = 6,317 \text{ g O} \\ \frac{6,317 \text{ g O}}{8,688 \text{ g óxido}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \frac{44,2 \text{ g óxido}}{1 \text{ mol óxido}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol óxido}} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Fórmula molecular: CO}_2$$

(O.Q.L. Baleares 2002)

4. A 25°C los calores de formación del agua líquida y del dióxido de carbono son -68,31 y -94,03 kcal·mol⁻¹, respectivamente. El calor de combustión del acetileno (etino) cuando el agua queda en estado líquido es de -310,61 kcal·mol⁻¹. Calcular el calor de formación del acetileno.

La entalpía de reacción de la combustión del acetileno puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta H_c^\circ = (1 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^\circ) =$$

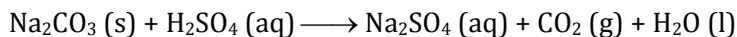
$$-310,61 \text{ kcal} = \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-68,31 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-94,03 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - [1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \cdot \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^\circ]$$

Se obtiene, $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^\circ = 54,24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Baleares 2002)

5. Se necesita 1 litro de un cierto ácido sulfúrico para reaccionar totalmente con 1 kg de carbonato sódico anhidro. Calcular la molaridad de este ácido y cómo podría prepararse por dilución a partir de otro ácido sulfúrico concentrado con una densidad de 1,830 g/mL y que contiene 93,64% de H₂SO₄.

La ecuación química correspondiente a la reacción entre Na₂CO₃ y H₂SO₄ es:



Relacionando Na₂CO₃ y H₂SO₄:

$$1000 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 9,43 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{9,43 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{9,43 \text{ M}}$$

Llamando D_{H₂SO₄} a la disolución de H₂SO₄ de riqueza 93,64%, la cantidad necesaria de ésta para preparar 1 L de disolución 9,43 M es:

$$9,43 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \frac{100 \text{ g D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{93,64 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{987 \text{ g D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

El procedimiento experimental es:

- Se pesan 987 g de H₂SO₄ del 93,64%.
- Se introduce un poco de agua en un recipiente con capacidad para un litro de disolución.
- Se añaden lentamente los 987 g de H₂SO₄ del 93,64% a la vez que se agita con cuidado la mezcla.
- El proceso de disolución del ácido sulfúrico en agua es fuertemente exotérmico, por lo que una vez que la mezcla se haya enfriado, se completa con agua hasta obtener 1 L de disolución.

También se podría haber calculado el volumen correspondiente a los 987 g de H₂SO₄ del 93,64% a añadir

$$987 \text{ g D}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ mL g D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1,830 \text{ g D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 539,3 \text{ mL D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

pero en el laboratorio resulta más problemático medir ese volumen con una probeta que pesar la masa con una balanza.

(O.Q.L. Baleares 2002)

6. El análisis elemental de un determinado compuesto orgánico proporciona la siguiente información sobre su composición: carbono 30,45%; hidrógeno 3,83 %; cloro 45,69% y oxígeno 20,23%. La densidad de su vapor es 5,48 veces la del aire, que es igual a 1,29 g/L en c.n. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Previamente, se calcula la masa molar del compuesto.

$$d = \frac{\rho_x}{\rho_{\text{aire}}} \quad \text{siendo} \quad \left\{ \begin{array}{l} d = \text{densidad relativa} \\ \rho_x = \text{densidad del compuesto orgánico} \\ \rho_{\text{aire}} = \text{densidad del aire} \end{array} \right.$$

sustituyendo

$$\rho_x = 5,48 \cdot 1,29 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 7,069 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Como el volumen molar de un gas; en condiciones normales, es 22,4 L/mol:

$$M_r = 7,069 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 158,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

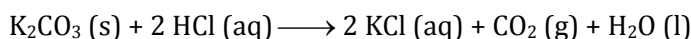
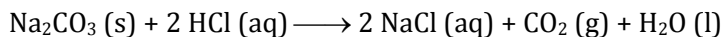
Para obtener la fórmula molecular del compuesto orgánico (X):

$$\left. \begin{array}{l} \frac{30,45 \text{ g C}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{158,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{3,83 \text{ g H}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} \frac{158,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{45,69 \text{ g Cl}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol Cl}}{35,5 \text{ g Cl}} \frac{158,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \\ \frac{20,23 \text{ g O}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \frac{158,3 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Fórmula molecular: } \mathbf{C_4Cl_2H_6O_2}$$

(O.Q.L. Baleares 2003)

7. Una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de potasio, de peso total 1,000 g, se trata con ácido clorhídrico en exceso. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo obtenido (nada más mezcla de cloruros de sodio y potasio) pesa 1,091 g. Calcula la fracción molar de los dos compuestos en la mezcla inicial.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de los carbonatos con HCl son:



Llamando **a** = g Na_2CO_3 y **b** = g K_2CO_3 contenidos en la mezcla, se obtienen las siguientes cantidades de residuo:

$$\mathbf{a} \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \frac{2 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = \mathbf{1,1038 a} \text{ g NaCl}$$

$$\mathbf{b} \text{ g K}_2\text{CO}_3 \frac{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{138,2 \text{ g K}_2\text{CO}_3} \frac{2 \text{ mol KCl}}{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3} \frac{74,6 \text{ g KCl}}{1 \text{ mol KCl}} = \mathbf{1,0796 b} \text{ g KCl}$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\mathbf{a} \text{ g Na}_2\text{CO}_3 + \mathbf{b} \text{ g K}_2\text{CO}_3 = 1,000 \text{ g mezcla}$$

$$\mathbf{1,1038 a} \text{ g NaCl} + \mathbf{1,0796 b} \text{ g KCl} = 1,091 \text{ g residuo}$$

se obtiene:

$$\mathbf{a} = 0,472 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \quad \mathbf{b} = 0,528 \text{ g K}_2\text{CO}_3$$

El número de moles de cada componente es:

$$0,472 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$0,528 \text{ g de K}_2\text{CO}_3 \frac{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{138,2 \text{ g K}_2\text{CO}_3} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{CO}_3$$

Las fracciones molares son:

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 + 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol K}_2\text{CO}_3} = \mathbf{0,538}$$

como

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + x_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 1$$

se obtiene

$$x_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 1 - x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \mathbf{0,462}$$

(O.Q.L. Baleares 2003)

8. Se mezclan en un recipiente hermético de 25 L; 5,6 g de eteno, 8,8 g de propano y 57,6 g de oxígeno a una temperatura de 300 K.

a) Calcula la presión a la que se encuentra sometida la mezcla de gases y calcula también la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla.

Previamente, se calcula el número de moles de sustancias que forman la mezcla:

$$\left. \begin{array}{l} 5,6 \text{ g C}_2\text{H}_4 \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{28 \text{ g C}_2\text{H}_4} = 0,2 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \\ 8,8 \text{ g C}_3\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} = 0,2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \\ 57,6 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 1,8 \text{ mol O}_2 \end{array} \right\} \rightarrow 2,2 \text{ moles de gas}$$

Para conocer la presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{2,2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 300 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 2,165 \text{ atm}$$

Para determinar la presión parcial ejercida por cada gas se aplica la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_i = p \cdot y_i$$

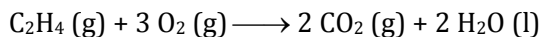
$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = p_{\text{C}_3\text{H}_8} = 2,165 \text{ atm} \frac{0,2 \text{ mol C}_2\text{H}_4}{2,2 \text{ mol mezcla}} = 0,197 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 2,165 \text{ atm} \frac{1,8 \text{ mol O}_2}{2,2 \text{ mol mezcla}} = 1,771 \text{ atm}$$

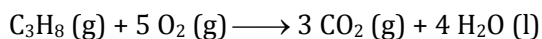
A continuación, se realiza la reacción de combustión de los compuestos de la mezcla refrigerando el recipiente y manteniendo la temperatura constante a 300 K.

b) ¿Cuál es la presión de la mezcla resultante después de la reacción?

Para conocer la presión después de la reacción es preciso escribir las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de combustión que tienen lugar y calcular el número de moles de especies gaseosas al final de la misma:



0,2 mol de C₂H₄ gastan 0,6 mol de O₂ y forman 0,4 mol de CO₂ y 0,4 mol de H₂O



0,2 mol de C₃H₈ gastan 1,0 mol de O₂ y forman 0,6 mol de CO₂ y 0,8 mol de H₂O

Moles de gas al final de la reacción:

$$\text{CO}_2: 0,4 \text{ mol (combustión de C}_2\text{H}_4) + 0,6 \text{ mol (combustión de C}_3\text{H}_8) = 1 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2: 1,8 \text{ mol (inicial)} - [0,6 \text{ mol (combustión de C}_2\text{H}_4) + 1,0 \text{ mol (combustión de C}_3\text{H}_8)] = 0,2 \text{ mol}$$

El número de moles de gas después de la combustión es (1,0 + 0,2) mol. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{1,2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 300 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 1,181 \text{ atm}$$

c) ¿Cuál sería la presión de la mezcla resultante después de la reacción si la temperatura fuera de 500°C?

A la temperatura de 500°C el H₂O está en estado gaseoso, por lo tanto, el número de moles de gas al final de la reacción es:

$$\text{CO}_2: 0,4 \text{ mol (combustión de C}_2\text{H}_4) + 0,6 \text{ mol (combustión de C}_3\text{H}_8) = 1 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2: 1,8 \text{ mol (inicial)} - [0,6 \text{ mol (combustión de C}_2\text{H}_4) + 1,0 \text{ mol (combustión de C}_3\text{H}_8)] = 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O: } 0,4 \text{ mol (combustión de C}_2\text{H}_4) + 0,8 \text{ mol (combustión de C}_3\text{H}_8) = 1,2 \text{ mol}$$

$$n_t = 1,0 + 0,2 + 1,2 = 2,4 \text{ mol}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{2,4 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (500 + 273) \text{ K}}{25 \text{ L}} = 6,085 \text{ atm}$$

(O.Q.L. Baleares 2004)

9. El análisis elemental de una cierta sustancia orgánica indica que está compuesta únicamente por C, H y O. Al oxidar esta sustancia en presencia del catalizador adecuado, todo el carbono se oxida a dióxido de carbono y todo el hidrógeno a agua. Cuando se realiza esta oxidación catalítica con 1 g de compuesto se obtienen 0,978 g de dióxido de carbono y 0,200 g de agua. Ya que el peso molecular de esta sustancia es 90 g/mol:

a) Determina la fórmula molecular del compuesto.

Para obtener la fórmula molecular del compuesto orgánico (X):

- En la combustión, todo el hidrógeno del compuesto se transforma en H₂O.

$$\frac{0,200 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{90 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

- En la combustión, todo el carbono del compuesto se transforma en CO₂.

$$\frac{0,978 \text{ g CO}_2}{1 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{90 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

- El oxígeno del compuesto se calcula por diferencia.

$$\frac{90 \text{ g X} - \left(2 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 2 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right)}{1 \text{ mol X}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 4 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular del compuesto es **C₂H₂O₄**.

b) Nombra el compuesto orgánico del que trata el problema.

Con esa fórmula molecular, un compuesto con dos átomos de C debe tener los átomos de H unidos a sendos átomos de O formando grupos -OH y los dos restantes átomos de oxígeno deben estar unidos a los átomos de carbono por enlaces dobles formando grupos -C=O, es decir, la única posibilidad es que el compuesto presente, por lo tanto, dos grupos carboxilo. Se trata del **ácido etanodioico u oxálico** cuya fórmula semidesarrollada es **COOH-COOH**.

(O.Q.L. Baleares 2004)

10. Se prepara una disolución mezclando 30 mL de agua, de densidad 1000 kg/m³ y 40 mL de acetona de densidad 0,6 g/cm³. La densidad de la disolución resultante es igual a 0,9 kg/L. Calcula la concentración de acetona expresada en % en masa y en molaridad.

Las masas de sustancias que se mezclan son:

$$30 \text{ mL H}_2\text{O} \frac{1000 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}} \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}}{10^6 \text{ mL H}_2\text{O}} = 30 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$40 \text{ mL C}_3\text{H}_6\text{O} \frac{0,6 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}}{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}}{1 \text{ mL C}_3\text{H}_6\text{O}} = 24 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}$$

■ % en masa:

$$\frac{24 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}}{(24 + 30) \text{ g disolución}} \cdot 100 = 44,4\% \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}$$

■ Molaridad:

$$\frac{24 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}}{54 \text{ g disolución}} \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{58 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}} \frac{10^3 \text{ g disolución}}{1 \text{ kg disolución}} \frac{0,9 \text{ kg disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6,9 \text{ M}$$

(O.Q.L. Baleares 2005)

11. La espinaca tiene un alto contenido en hierro (2 mg/porción de 90 g de espinaca) y también es fuente de ion oxalato (C₂O₄²⁻) que se combina con los iones hierro para formar el oxalato de hierro, sustancia que impide que el organismo absorba el hierro. El análisis de una muestra de 0,109 g de oxalato de hierro indica que contiene 38,82% de hierro. ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto?

Para obtener la fórmula se calcula el número de moles de cada una de las especies:

$$0,109 \text{ g muestra} \frac{38,82 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}$$

El resto hasta 100% corresponde al contenido de oxalato:

$$0,109 \text{ g muestra} \frac{61,18 \text{ g C}_2\text{O}_4^{2-}}{100 \text{ g muestra}} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}}{88 \text{ g C}_2\text{O}_4^{2-}} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}$$

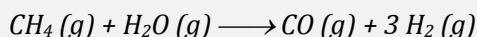
Relacionando entre sí ambas cantidades:

$$\frac{7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}}{7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

La fórmula empírica del compuesto es **FeC₂O₄**.

(O.Q.L. Baleares 2005)

12. El metano es uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero y se produce en cantidades importantes como consecuencia de los residuos de las granjas de animales para la alimentación. La reacción del metano con agua es una forma de preparar hidrógeno que puede emplearse como fuente de energía neta en las pilas de combustible.



Se combinan 995 g de metano y 2510 g de agua:

a) ¿Quién es el reactivo limitante?

Según la estequiometría, se trata de una reacción equimolecular, es decir, reaccionan igual número de moles de cada reactivo. Por lo tanto,:

$$\frac{\text{mol CH}_4}{\text{mol H}_2\text{O}} > 1 \rightarrow \text{exceso de CH}_4 \rightarrow \text{limitante H}_2\text{O}$$

$$\frac{\text{mol CH}_4}{\text{mol H}_2\text{O}} < 1 \rightarrow \text{exceso de H}_2\text{O} \rightarrow \text{limitante CH}_4$$

Relacionando entre sí los moles de ambas sustancias:

$$\left. \begin{array}{l} 995 \text{ g CH}_4 \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} = 62,2 \text{ mol CH}_4 \\ 2510 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 139,4 \text{ mol H}_2\text{O} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{62,2 \text{ mol CH}_4}{139,4 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,446$$

Como se observa, la relación molar es $0,446 < 1$.

Se trata del caso en el que la mezcla reactiva presenta exceso de H₂O, por lo tanto, el reactivo **limitante es CH₄**.

b) ¿Cuál es la masa máxima de hidrógeno que se puede preparar?

La cantidad de H₂ formado depende de la cantidad de reactivo limitante:

$$62,2 \text{ mol CH}_4 \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = \mathbf{373,1 \text{ g H}_2}$$

c) ¿Qué masa de reactivo en exceso quedará cuando acabe la reacción?

Los moles de H₂O consumidos en la reacción dependen de la cantidad de reactivo limitante:

$$62,2 \text{ mol CH}_4 \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CH}_4} = 62,2 \text{ mol H}_2\text{O} \text{ (consumido)}$$

Los moles de H₂O en exceso son:

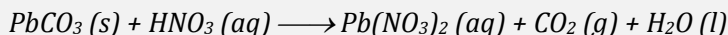
$$139,4 \text{ mol H}_2\text{O} \text{ (inicial)} - 62,2 \text{ mol H}_2\text{O} \text{ (gastado)} = 77,2 \text{ mol H}_2\text{O} \text{ (exceso)}$$

La masa de H₂O en exceso es

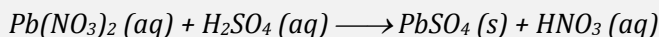
$$77,2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{1390,1 \text{ g H}_2\text{O}}$$

(O.Q.L. Baleares 2005)

13. La cerusita, un mineral que contiene plomo, es carbonato de plomo (II) impuro. Para analizar una muestra del mineral y determinar su contenido en PbCO_3 se trata la muestra primero con ácido nítrico con el fin de disolver el carbonato de plomo (II):



Al añadir ácido sulfúrico precipita sulfato de plomo (II):



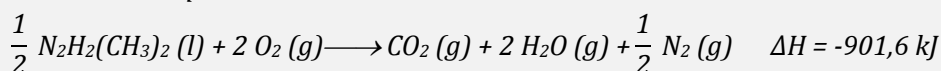
El sulfato de plomo (II) puro se separa y se pesa. Suponiendo que una muestra de 0,583 g de mineral produce 0,628 g de PbSO_4 . Ajusta la estequiometría de las dos reacciones y calcula el porcentaje en masa de PbCO_3 en la muestra de mineral.

(O.Q.L. Baleares 2006)

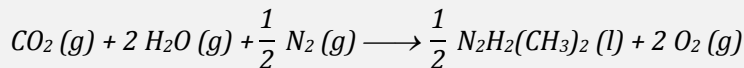
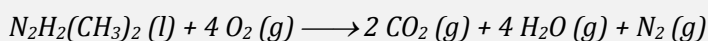
14. Calcula los gramos de soluto que es preciso añadir a 400 mL de una disolución de riqueza 30% y densidad $1,32 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para convertirla en otra del 40%.

(O.Q.L. Baleares 2006)

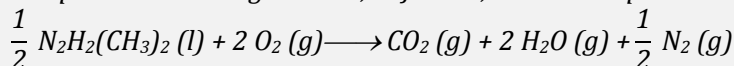
15. La dimetilhidracina, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$, se utiliza como combustible de cohetes. Cuando reacciona con oxígeno la ecuación termoquímica de la reacción es:



a) Calcula ΔH para las siguientes reacciones:



b) El calor de vaporización del agua es $44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcula ΔH para la reacción:



c) Los calores de formación del $\text{CO}_2 (g)$ y $\text{H}_2\text{O} (g)$ son $-393,5$ y $-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula ΔH_f° del $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 (l)$.

d) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman en un recipiente abierto 10,0 g de $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 (l)$?

e) La temperatura de un calorímetro aumenta $1,78^\circ\text{C}$ cuando se absorben 8,55 kJ. Calcula la capacidad calorífica del calorímetro.

f) En el calorímetro del apartado anterior se quema dimetilhidracina a 25°C . La temperatura aumenta hasta $29,55^\circ\text{C}$. ¿Qué masa de dimetilhidracina se ha quemado?

(O.Q.L. Baleares 2006)

16. La cerveza que se consume corrientemente tiene un 3,5% de contenido en alcohol etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Calcula la masa de alcohol presente en una botella que contiene 330 mL ("un tercio") de cerveza suponiendo que la densidad de ésta es igual a $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

(O.Q.L. Baleares 2007)

17. Un depósito de 4,0 L de capacidad que contiene gas nitrógeno a 8,5 atm de presión, se conecta con otro recipiente que contiene 7,0 L de gas inerte argón a 6,0 atm de presión. ¿Cuál es la presión final en los dos recipientes?

(O.Q.L. Baleares 2007)

18. El óxido de cobre (II) y óxido de hierro (III) pueden reducirse con hidrógeno gaseoso y formar metal y agua.

a) Formula y ajusta cada una de las reacciones de reducción.

b) Se hacen reaccionar con hidrógeno gaseoso 27,1 g de una mezcla de los óxidos cúprico y férrico y se obtienen 7,7 g de agua. ¿Cuál es la composición centesimal de la mezcla?

(O.Q.L. Baleares 2007)

19. Calcula el calor de formación del amoníaco si se sabe que la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para dar este compuesto es exotérmica y que el calor desprendido en la reacción de obtención de un litro de amoníaco a 25°C y 1 atmósfera, aumenta 1,3°C la temperatura de 0,5 kg de agua.

Dato. Calor específico del agua $4,180 \text{ J g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(O.Q.L. Baleares 2008)

20. El ácido sulfúrico se puede obtener a partir de la "tostación" de la blenda (mineral que tiene como principal componente el sulfuro de cinc) según el proceso:

sulfuro de cinc + oxígeno \longrightarrow óxido de cinc + dióxido de azufre [1]

dióxido de azufre + oxígeno \longrightarrow trióxido de azufre [2]

trioxido de azufre + agua \longrightarrow ácido sulfúrico [3]

a) ¿Cuántos kg de blenda, con un 53% de sulfuro de cinc, se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? Densidad del ácido sulfúrico $1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20°C y 3 atm?

c) ¿Cuál es la molalidad y el porcentaje en masa del ácido sulfúrico obtenido?

(O.Q.L. Baleares 2008)

21. El gas que está dentro de un recipiente ejerce una presión de 120 kPa. Se extrae una cierta cantidad del gas que ocupa 230 dm^3 a 100 kPa. El gas restante del recipiente ejerce una presión de 80 kPa. Todas las medidas se han realizado a la misma temperatura. Calcula el volumen del recipiente.

Datos. $1 \text{ atm} = 101326 \text{ Pa}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol}$

(O.Q.L. Baleares 2009)

22. El etilenglicol, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, o simplemente glicol, es un líquido de densidad $1,115 \text{ g/cm}^3$ que se utiliza como disolvente y anticongelante. ¿Qué volumen de esta sustancia es necesario disolver para preparar 750 mL de una disolución de glicol 0,250 M?

(O.Q.L. Baleares 2009)

23. Al calentar dicromato de amonio se produce una reacción vigorosa en la cual se desprende nitrógeno, agua y óxido de cromo (III). Escribe la ecuación del proceso y calcula la cantidad de este óxido que se forma y el volumen de nitrógeno desprendido en condiciones normales de presión y temperatura cuando se descomponen 21,4 g de dicromato de amonio.

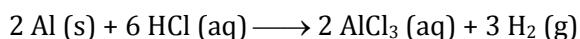
(O.Q.L. Baleares 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de GALICIA

(Problemas enviados por Luis F. R. Vázquez)

1. Para conocer la composición de una aleación de aluminio y cinc, se trata una muestra de 0,136 de ésta con exceso de ácido clorhídrico y se recogen 129,0 mL de hidrógeno gas en condiciones normales de presión y temperatura.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de los metales con el HCl son:



El número de moles de H₂ desprendido es:

$$129,0 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \cdot 22,4 \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ L}} = \mathbf{0,00576 \text{ mol H}_2}$$

Llamando $\begin{cases} x \rightarrow \text{g de Zn} \\ y \rightarrow \text{g de Al} \end{cases}$ en la aleación y relacionando estas cantidades con el H₂ formado:

$$x \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = \mathbf{0,0153 x \text{ mol H}_2}$$

$$y \text{ g Al} \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} = \mathbf{0,0556 y \text{ mol H}_2}$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x \text{ g Zn} + y \text{ g Al} = \mathbf{0,136 \text{ g mezcla}}$$

$$\mathbf{0,0153 x \text{ mol H}_2} + \mathbf{0,0556 y \text{ mol H}_2} = \mathbf{0,00576 \text{ mol H}_2}$$

Se obtiene

$$x = 0,0454 \text{ g Zn} \qquad y = 0,0912 \text{ g Al}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0,0454 \text{ g Zn}}{0,136 \text{ g mezcla}} 100 = \mathbf{33\% Zn}$$

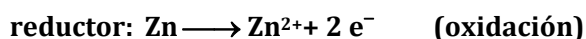
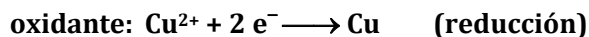
$$\frac{0,0912 \text{ g Al}}{0,136 \text{ g mezcla}} 100 = \mathbf{67\% Al}$$

(O.Q.L. Galicia 1999)

2. ¿Qué ocurrirá si a una disolución acuosa de tetraoxosulfato (VI) de cobre (II) le añadimos unas limaduras de cinc metálico?

Datos. Potenciales normales de electrodo: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$; $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,52 \text{ V}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$.

El Zn^{2+} posee un potencial de reducción menor que el correspondiente del Cu^{2+} , por lo tanto el Zn se comporta como reductor del Cu^{2+} de acuerdo con las siguientes reacciones:



El potencial correspondiente a la reacción es:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{oxidante}} - E^{\circ}_{\text{reductor}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes:

$$\Delta G < 0$$

La relación entre ΔG y el potencial de la reacción, E, viene dado por la expresión:

$$\Delta G = -n F E$$

se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E > 0$.

En este caso, se observa que $E > 0$, por lo tanto, la reacción estudiada es **espontánea**.

(O.Q.L. Galicia 1999)

3. La serie de desintegración radiactiva del ${}^{235}_{92}\text{U}$ termina en el isótopo ${}^{207}_{82}\text{Pb}$. ¿Cuántas partículas alfa (α) y beta (β) se emitirán?

Datos. Partícula $\alpha = {}^4_2\text{He}$, partícula $\beta = {}^0_{-1}\text{e}$

En la serie radiactiva ${}^{235}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb}$ se produce una disminución de los números másico y atómico del uranio:

- Número másico $\rightarrow (235 - 207) = 28$ unidades
- Número atómico $\rightarrow (92 - 82) = 10$ unidades

Teniendo en cuenta que de acuerdo las leyes de las emisiones radiactivas:

1) Un núcleo al emitir una partícula alfa se convierte en otro diferente con 4 unidades menos de número másico y 2 unidades menos de número atómico.

2) Un núcleo al emitir una partícula beta se convierte en otro diferente con el mismo número másico y 1 unidad más de número atómico.

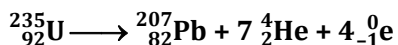
De acuerdo con estas reglas, se observa que el número másico sólo desciende al emitirse partículas alfa. Por lo tanto, al descender el número másico en 28 unidades, el número de partículas alfa emitidas es:

$$28 \text{ unidades de número másico} \frac{1 \text{ partícula } \alpha}{4 \text{ unidades de número másico}} = 7 \alpha$$

Al emitirse 7 partículas alfa el número atómico desciende en 14 unidades pero como en el proceso global sólo puede descender 10 unidades, el número de partículas beta emitidas es:

$$(14 - 10) \text{ unidades de número atómico} \frac{1 \text{ partícula } \beta}{1 \text{ unidad de número atómico}} = 4 \beta$$

La reacción nuclear completa es:

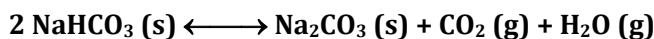


(O.Q.L. Galicia 1999)

4. En un recipiente vacío se introduce una cantidad de hidrógenotrioxocarbonato (IV) de sodio (bicarbonato sódico). Se cierra herméticamente el recipiente y se calienta hasta que la temperatura se estabiliza en 120°C, en ese momento la presión interior alcanza los 1720 mm de Hg.

¿Qué proceso químico tiene lugar en el interior del recipiente? ¿Cuál será su constante de equilibrio, referida a la presión?

A 120°C se alcanza el equilibrio:



Construyendo la tabla de moles correspondiente:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n _{inicial}	n	—	—	—
n _{transformado}	2x	—	—	—
n _{formado}	—	x	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	x	x	x

La constante K_p:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

La presión total de la mezcla gaseosa:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Las cantidades de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales, luego:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} p_t = \frac{1720}{2} = 860 \text{ mm Hg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1,13 \text{ atm}$$

El valor de la constante es:

$$K_p = (1,13)^2 = \mathbf{1,28}$$

(O.Q.L. Galicia 1999)

5. Una botella de reactivo contiene una disolución acuosa de tetraoxosulfato (VI) de dihidrógeno, diluido al 49% en peso, que presenta una densidad de 1,15 g/cm³.
 ¿Cuál es la molaridad del ácido? ¿Cuál es el pH de la disolución?
 Dato: 2ª constante de acidez (K_{a2}) del ion hidrógenotetraoxosulfato (VI) = 1,2 · 10⁻².

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución de H₂SO₄:

$$\frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,15 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{5,75 \text{ M}}$$

El H₂SO₄, es un ácido fuerte, que en disolución acuosa se disocia totalmente de la siguiente forma:



El HSO₄⁻, es un ácido débil, que en disolución acuosa se disocia parcialmente de la siguiente forma:



La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₃ O ⁺
n _{inicial}	5,75	—	5,75
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	X
n _{equilibrio}	5,75 - x	x	5,75 + x

La constante de acidez del HSO₄⁻ es:

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla:

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x(5,75 + x)}{(5,75 - x)}$$

Se obtiene, x = 0,012 M.

La cantidad de H₃O⁺ en el equilibrio es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,75 + 0,012 = 5,762 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,762 = \mathbf{-0,76}$$

(O.Q.L. Galicia 1999)

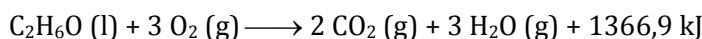
6. El calor de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es 2816,8 kJ/mol y el del etanol es 1366,9 kJ/mol.

¿Cuál es el calor desprendido cuando se forma un mol de etanol por fermentación de glucosa?

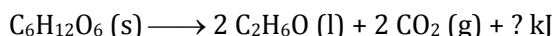
La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la glucosa es:



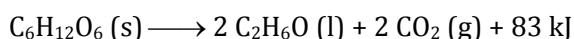
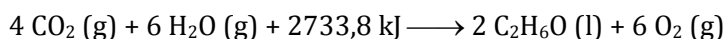
y la ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del etanol es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:



Aplicando la ley de Hess, la entalpía correspondiente a esta reacción se puede obtener combinando las reacciones anteriores:



Este valor corresponde a la cantidad de calor desprendido en la formación de 2 moles de C_2H_6O en la fermentación de glucosa. Para un mol:

$$\frac{-83 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -41,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(O.Q.L. Galicia 1999)

7. En el fondo de un reactor se ha encontrado una escoria desconocida. Analizados 12,5 g de este polvo se ha encontrado que contenía un 77,7% de hierro y un 22,3% de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula estequiométrica de este compuesto?

Se calcula el número de moles de átomos de cada elemento:

$$12,5 \text{ g escoria} \frac{77,7 \text{ g Fe}}{100 \text{ g escoria}} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} = 1,39 \text{ mol Fe}$$

$$12,5 \text{ g escoria} \frac{22,3 \text{ g O}}{100 \text{ g escoria}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1,39 \text{ mol O}$$

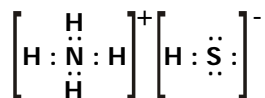
Relacionando entre sí el número de moles de cada elemento se obtiene la fórmula empírica o sencilla del compuesto:

$$\frac{1,39 \text{ mol Fe}}{1,39 \text{ mol O}} = 1 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol O}} \rightarrow \text{Fórmula empírica : FeO}$$

(O.Q.L. Galicia 2000)

8. Dibuja el diagrama de Lewis de la molécula de NH_4HS y explica si sigue la regla del octeto y que tipos de enlaces existen.

Como se observa en la estructura de Lewis:



todos los átomos de la molécula cumplen la regla del octeto (es preciso señalar que el átomo de hidrógeno llena su única capa con sólo 2 electrones).

Respecto a los enlaces existentes:

- Entre los iones amonio (NH_4^+) e hidrógenosulfuro (HS^-) existe un enlace iónico.
- Dentro del ion amonio, los enlaces N-H son enlaces covalentes con la particularidad de que uno de ellos es covalente coordinado o dativo.
- El enlace S-H existente en el ion hidrógenosulfuro es un enlace covalente.

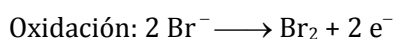
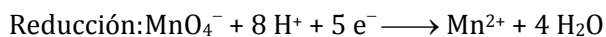
(O.Q.L. Galicia 2000)

9. El tetraoxomanganato (VII) de potasio (permanganato potásico) se reduce en medio ácido con tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno (ácido sulfúrico) mediante bromuro de potasio para dar tetraoxosulfato (VI) de manganeso (II) (sulfato manganeso) y bromo molecular. Formula y ajusta completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

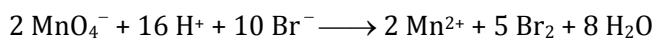
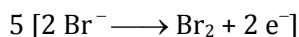
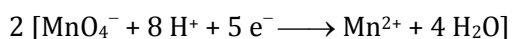
La ecuación molecular inicial es:



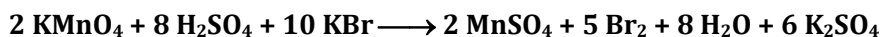
Las semirreacciones son:



Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (8SO_4^{2-} y 12K^+) para equilibrar las cargas:



(O.Q.L. Galicia 2000)

10. Calcula el pH del agua de una piscina de 75 m³ de volumen a la que se han añadido 150 g de monoxoclorato (I) de sodio (hipoclorito sódico). La constante de disociación del monoxoclorato (I) de hidrógeno es $3,0 \cdot 10^{-8}$.
 Dato: producto iónico del agua, $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

El hipoclorito de sodio (NaClO) se disuelve en agua:



La concentración de esta disolución es:

$$[\text{NaClO}] = [\text{ClO}^-] = \frac{150 \text{ g NaClO}}{75 \text{ m}^3 \text{ disolución}} \frac{1 \text{ mol NaClO}}{74,5 \text{ g NaClO}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ disolución}}{10^3 \text{ L disolución}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El ion Na⁺ no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion ClO⁻ se hidroliza produciendo iones OH⁻ según la reacción:



Si $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$, aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

siendo c la concentración inicial de NaClO. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HClO})} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

$$\frac{10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2,7 \cdot 10^{-5} - [\text{OH}^-]}$$

Se obtiene, $[\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,8 \cdot 10^{-6}) = 5,55$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,55 = \mathbf{8,45}$$

(O.Q.L. Galicia 2000)

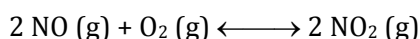
11. La formación de tetraóxido de dinitrógeno gas se explica mediante la formulación de dos equilibrios consecutivos:

a) Monóxido de nitrógeno gas más oxígeno molecular gas para dar dióxido de nitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p1} = 5 \cdot 10^{-13}$ a una temperatura de 700 K.

b) Dióxido de nitrógeno gas para dar tetraóxido de dinitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ a una temperatura de 700 K.

¿Qué relación guardan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores con la constante de equilibrio que las engloba?

La primera reacción es:



La expresión de su constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p1} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = 5 \cdot 10^{-13}$$

La segunda reacción es:



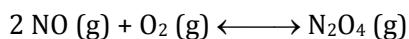
La expresión de su constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

Multiplicando ambas constantes se obtiene:

$$K_p = K_{p1} \cdot K_{p2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

Esta constante de equilibrio corresponde a la reacción global:



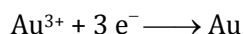
$$K_p = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = (5 \cdot 10^{-13}) (1,82 \cdot 10^{-5}) = 9,1 \cdot 10^{-18}$$

(O.Q.L. Galicia 2000)

12. ¿Cuántas horas son necesarias para producir 30,0 g de oro metálico, haciendo pasar una corriente eléctrica continua de 4,00 A a través de una disolución de un compuesto iónico de oro (III)?

Datos: 1 Faraday = 96500 C; Número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$.

La semirreacción correspondiente a la reducción del oro en el cátodo es:



Los moles de oro depositados son:

$$30,0 \text{ g Au} \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ g Au}} = 0,152 \text{ mol Au}$$

Sabiendo que 1 mol de electrones tiene una carga de 96500 C (Faraday), se relaciona el oro depositado con la corriente eléctrica necesaria para ello:

$$0,152 \text{ mol Au} \frac{3 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Au}} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 44004 \text{ C}$$

La cantidad de corriente que circula a través de la cuba electrolítica viene dada por:

$$q = I \cdot t$$

siendo

I = intensidad de la corriente que circula por la cuba (A)

t = tiempo que circula dicha corriente (s)

por lo tanto,

$$t = \frac{44004 \text{ C}}{4,00 \text{ A}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 3,1 \text{ h}$$

(O.Q.L. Galicia 2000)

13. El análisis de un escape de un proyectil de artillería de la 1ª Guerra Mundial da los siguientes resultados: hidrógeno = 3,88% y arsénico = 96,12%. ¿Cuál es la fórmula estequiométrica de este compuesto?

Tomando una base de cálculo de 100 g de compuesto, se calcula el número de moles de átomos de cada elemento:

$$100 \text{ g compuesto} \frac{3,88 \text{ g H}}{100 \text{ g compuesto}} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 3,88 \text{ mol H}$$

$$100 \text{ g compuesto} \frac{96,12 \text{ g As}}{100 \text{ g compuesto}} \frac{1 \text{ mol As}}{74,9 \text{ g As}} = 1,283 \text{ mol As}$$

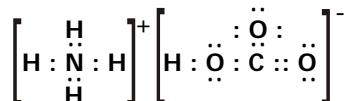
Relacionando entre sí el número de moles de cada elemento, se obtiene la fórmula empírica o sencilla del compuesto:

$$\frac{3,88 \text{ mol H}}{1,283 \text{ mol As}} = 3 \frac{\text{mol H}}{\text{mol As}} \rightarrow \text{Fórmula empírica : } \mathbf{AsH_3}$$

(O.Q.L. Galicia 2001)

14. Dibuja el diagrama de Lewis de la molécula de NH_4HCO_3 y explica si sigue la regla del octeto y que tipos de enlaces existen.

Como se observa en la estructura de Lewis:



todos los átomos de la molécula cumplen la regla del octeto (es preciso señalar que el átomo de hidrógeno llena su única capa con sólo 2 electrones).

Respecto a los enlaces existentes:

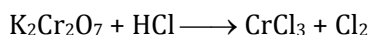
- Entre los iones amonio (NH_4^+) e hidrógenocarbonato (HCO_3^-) existe un enlace iónico.
- Dentro del ion amonio, los enlaces N-H son enlaces covalentes con la particularidad de que uno de ellos es covalente coordinado o dativo.
- Los enlaces C-O y H-O existentes en el ion hidrógenocarbonato son todos enlaces covalentes.

(O.Q.L. Galicia 2001)

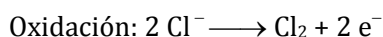
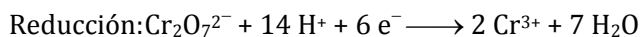
15. El heptaoxidocromato (VI) de potasio (en disolución acuosa) (dicromato potásico) reacciona con cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) en disolución acuosa para dar cloro molecular que se desprende y tricloruro de cromo en disolución acuosa.

Formula y ajusta completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

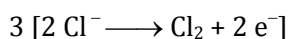
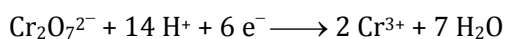
La ecuación molecular inicial es:



Las semirreacciones son:



Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (8 Cl^- y 2 K^+) para equilibrar las cargas:



(O.Q.L. Galicia 2001)

16. Calcula el pH de 800 mL de disolución acuosa 0,1 M de etanoico (ácido acético). La constante de disociación de este ácido orgánico a 25°C es de $1,76 \cdot 10^{-5}$.

El ácido acético (CH_3COOH) abreviadamente AcH, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{y} \quad [\text{AcH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de AcH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,1 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Se obtiene, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,32 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,88}$$

(O.Q.L. Galicia 2001)

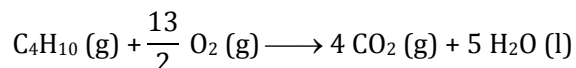
17. A 400°C de temperatura y 10 atmósferas de presión, el trihidruro de nitrógeno (amoníaco) contenido en un recipiente hermético de acero inoxidable está disociado en un 98% en nitrógeno molecular e hidrógeno molecular gaseosos. Calcula la constante de equilibrio referida a las presiones.

(O.Q.L. Galicia 2001) (Este problema aparece resuelto en O.Q.L. Comunidad Valenciana 2004)

18. Un quemador industrial, alimentado con aire como comburente, consume 24 kg por hora de butano como combustible. ¿Cuál es la potencia energética de este dispositivo?

Dato: entalpía de combustión del butano = -689,98 kcal/mol.

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano (g) es:



La cantidad de butano consumida es:

$$\frac{24 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{\text{kg C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 413,2 \frac{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}}$$

Relacionando esta cantidad con la entalpía de combustión:

$$\frac{413,2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{-689,98 \text{ kcal}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = -2,85 \cdot 10^5 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

¿Cuál es la composición de los gases emitidos a la atmósfera?

Dato. Composición aproximada del aire atmosférico: $\text{O}_2 = 20\%$ y $\text{N}_2 = 80\%$.

Los gases emitidos a la atmósfera son el CO_2 formado en la combustión (el H_2O es líquida) y el N_2 que acompaña al O_2 del aire.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ley de Avogadro, en los gases la composición volumétrica coincide con la composición molar, el número de moles de gases emitidos es:

$$413,2 \frac{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{4 \text{ mol CO}_2}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = 1652,8 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{h}}$$

$$413,2 \frac{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \cdot \frac{6,5 \text{ mol O}_2}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{80 \text{ mol N}_2}{20 \text{ mol O}_2} = 10473,2 \frac{\text{mol N}_2}{\text{h}}$$

Expresando el resultado como porcentaje en moles (volumen):

$$\frac{1652,8 \text{ mol CO}_2/\text{h}}{1652,8 \text{ mol CO}_2/\text{h} + 10473,2 \text{ mol N}_2/\text{h}} \cdot 100 = 13,3\% \text{ CO}_2$$

$$\frac{10473,2 \text{ mol N}_2/\text{h}}{1652,8 \text{ mol CO}_2/\text{h} + 10473,2 \text{ mol N}_2/\text{h}} \cdot 100 = 86,7\% \text{ N}_2$$

(O.Q.L. Galicia 2001)

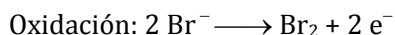
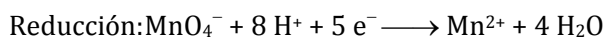
19. El permanganato de potasio se reduce en medio sulfúrico mediante bromuro de potasio para dar sulfato de manganeso (II) y bromo. Si 0,79 g de permanganato de potasio se reducen con 250 cm³ de una disolución de bromuro de potasio, determina la masa de bromuro de potasio y la molaridad de la disolución.

Previo a los cálculos estequiométricos es preciso ajustar la reacción.

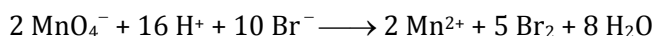
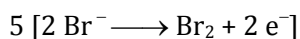
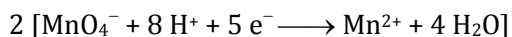
La ecuación molecular inicial es:



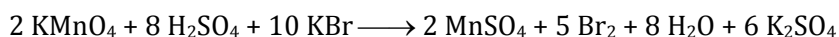
Las semirreacciones son:



Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (8 SO₄²⁻ y 12 K⁺) para equilibrar las cargas:



Relacionando KMnO₄ con KBr:

$$0,79 \text{ g KMnO}_4 \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158 \text{ g KMnO}_4} \frac{10 \text{ mol KBr}}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,025 \text{ mol KBr}$$

La masa de KBr contenida en la disolución es:

$$0,025 \text{ mol KBr} \frac{119 \text{ g KBr}}{1 \text{ mol KBr}} = \mathbf{2,975 \text{ g KBr}}$$

La molaridad de la disolución de KBr, suponiendo que la adición de KMnO₄ no produce un aumento del volumen, es:

$$\frac{0,025 \text{ mol KBr}}{250 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{0,1 \text{ M}}$$

(O.Q.L. Galicia 2003)

20. A 27°C y una atmósfera, el N_2O_4 está parcialmente disociado en NO_2 . Si en estas condiciones la densidad de la mezcla gaseosa es 3,12 g/L, calcula K_c .

El equilibrio a estudiar es:



Construyendo la tabla de moles correspondiente en función del grado de disociación, α :

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$
$n_t = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Modificando la ecuación de estado de los gases ideales se puede obtener el valor del grado de disociación en función de la densidad y presión de la mezcla a cierta temperatura:

$$pV = n_t RT \rightarrow pV = n(1 + \alpha)RT \rightarrow pV = \frac{m}{M}(1 + \alpha)RT \rightarrow pM = \frac{m}{V}(1 + \alpha)RT$$

$$pM = \rho (1 + \alpha) RT$$

El valor del grado de disociación del N_2O_4 :

$$1 \text{ atm} \cdot 92 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,12 \frac{\text{g}}{\text{L}} (1 + \alpha) 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 27) \text{ K}$$

Se obtiene, $\alpha = 0,2 \rightarrow 20\%$.

Aplicando la ley de Dalton, se calculan las presiones parciales:

$$p_{N_2O_4} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 1 \frac{1 - 0,2}{1 + 0,2} = 0,667 \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = p \frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} = 1 \frac{0,4}{1 + 0,2} = 0,333 \text{ atm}$$

La constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{0,333^2}{0,667} = 0,167$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} = 0,167 (0,082 \cdot 300)^{-1} = 6,78 \cdot 10^{-3}$$

(O.Q.L. Galicia 2003)

21. Encuentra la máxima concentración de ion Ni^{2+} en agua saturada con H_2S , a 25°C , en los siguientes casos:

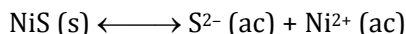
a) A $\text{pH} = 0$

b) A $\text{pH} = 3$.

Datos. Producto de solubilidad del $\text{NiS} = 3,2 \cdot 10^{-24}$; constantes de acidez del H_2S : $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$.

La disolución saturada de H_2S es $0,1 \text{ M}$ y en medio ácido, casi todo él está como H_2S .

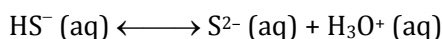
El equilibrio correspondiente a la disolución del NiS es:



El producto de solubilidad correspondiente es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

Los equilibrios correspondientes a la disociación del H_2S son:



y las expresiones de las respectivas constantes de acidez:

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

Combinando ambas expresiones se elimina $[\text{HS}^-]$ y se obtiene:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Sustituyendo $[\text{S}^{2-}]$ en el producto de solubilidad:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

a) Si $\text{pH} = 0 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^0 = 1 \text{ M}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-24}}{(9,1 \cdot 10^{-8})(1,2 \cdot 10^{-15}) 0,1} 1^2 = \mathbf{0,3 \text{ M}}$$

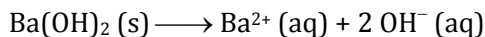
b) Si $\text{pH} = 3 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-24}}{(9,1 \cdot 10^{-8})(1,2 \cdot 10^{-15}) 0,1} (10^{-3})^2 = \mathbf{3 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

(O.Q.L. Galicia 2003)

22. ¿Qué volumen de una disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 14$ será necesario para preparar un litro de otra de $\text{pH} = 12$ y cuántos mg de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ por litro tendrá esta última?

El $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en disolución se disocia como:



- Una disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 12$ tiene una $[\text{OH}^-]$:

$$\text{si } \text{pH} = 12 \rightarrow \text{pOH} = 2 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2} \text{ M}$$

Según la estequiometría, la concentración de la disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ será la mitad que la de OH^- :

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- Análogamente, una disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 14$ tiene una $[\text{OH}^-]$:

$$\text{si } \text{pH} = 14 \rightarrow \text{pOH} = 0 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^0 = 1 \text{ M}$$

y la concentración de la disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ M}$$

1 L de disolución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 14$, es decir, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ contiene:

$$\frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ L disolución}} \frac{174,1 \text{ g Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2} \frac{10^3 \text{ mg Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ g Ba}(\text{OH})_2} = \mathbf{870,5 \frac{\text{mg Ba}(\text{OH})_2}{\text{L}}}$$

Para preparar dicha disolución a partir de otra de $\text{pH} = 14$ se necesita:

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba}(\text{OH})_2 \frac{1 \text{ L disolución}}{0,5 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2} = \mathbf{0,01 \text{ L disolución de pH } 14}$$

(O.Q.L. Galicia 2003)

23. Para la descomposición del N_2O_5 se ha medido la constante de velocidad a 25°C y 55°C , encontrándose valores de $3,46 \cdot 10^{-5}$ y $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Determina la energía de activación y la constante de velocidad a una temperatura de 0°C .

Dato. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Considerando la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

y aplicándola a dos temperaturas diferentes: $\begin{cases} T_2 = 298 \text{ K} \rightarrow k_2 = 3,46 \cdot 10^{-5} \\ T_1 = 328 \text{ K} \rightarrow k_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \end{cases}$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

simplificando se obtiene

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\ln \frac{3,46 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{328} - \frac{1}{298} \right)$$

La energía de activación de la reacción es:

$$E_A = 102,1 \text{ kJ/mol}$$

Para obtener el valor de k a 0°C , se sustituye el valor obtenido de E_A en la expresión que relaciona las constantes:

$$\ln \frac{k_{273}}{3,46 \cdot 10^{-5}} = \frac{102,1}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right)$$

Se obtiene, $k_{273} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

(O.Q.L. Galicia 2003)

24. Calcular el pH que se obtiene al mezclar un litro de una disolución, exactamente 0,25 M de acetato sódico (NaOOC-CH_3) con un litro de disolución 0,1 M de ácido clorhídrico. Se considera que los volúmenes de ambas disoluciones son aditivos.

Dato: La constante de disociación del ácido acético es $K_a=1,7 \cdot 10^{-5}$.

(O.Q.L. Galicia 2004)

25. En San Cibrao (Lugo) se obtiene el aluminio en 512 cubas electrolíticas puestas en serie, la intensidad es $1,45 \cdot 10^5$ A y el voltaje es 4,2 V por cuba electrolítica. El rendimiento es del 86%.

a) ¿Cuanto aluminio se produce en cada cuba cada día?

b) ¿Cuanta energía se consume por día solamente en el proceso químico de la electrólisis?

(O.Q.L. Galicia 2004)

26. En el laboratorio encontramos un frasco viejo que contiene una muestra de cinc, sin más información. Para saber cual es su riqueza se hace reaccionar 4,25 g de esa muestra con un exceso de ácido clorhídrico 6 M, lo que da lugar a la formación de hidrógeno gas y cloruro de cinc. El gas hidrógeno se recoge a 20°C y 745 mmHg ocupando un volumen de 950 mL. Calcular:

a) La riqueza de esa muestra de cinc en %.

b) Qué volumen de disolución ácida es necesario para obtener ese volumen de hidrógeno gas.

Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Galicia 2004)

27. La pila inventada por John Frederic Daniell (1790-1845), profesor del King's College de Londres, se construye mediante un electrodo de cinc sumergido en una disolución de sulfato de cinc y otro electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre (II). Los electrodos se unen mediante un hilo conductor y las disoluciones mediante un puente salino. Suponga que las concentraciones de las disoluciones son 0,08 M para la de sulfato de cinc y 0,1 M para la de sulfato de cobre (II). Indique:

a)Cuál es el elemento que hace de cátodo y cuál de ánodo.

b)Cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción (semipilas).

c) La notación correcta de la pila.

d)Cuál es la función específica del puente salino que conecta las disoluciones

Datos: Potenciales estándar Cu^{2+}/Cu $E^\circ = 0,34 \text{ V}$; Zn^{2+}/Zn $E^\circ = -0,76 \text{ V}$.

(O.Q.L. Galicia 2004)

28. Al preparar una disolución al 50% de hidróxido potásico partiendo de un producto comercial con un 90% de riqueza, se agregó un exceso de agua, resultando una lejía del 45%. ¿Cuánto producto comercial debe añadirse a 200 gramos de esta disolución para tener la concentración deseada?

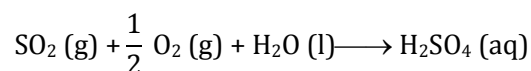
(O.Q.L. Galicia 2004)

29. Una central térmica de producción de energía eléctrica libera 5 t de dióxido de azufre por hora a la atmósfera. En días húmedos, el SO_2 liberado reacciona con el oxígeno atmosférico y con el agua produciendo ácido sulfúrico.

A cierta distancia de la central térmica existe una laguna con un volumen de 5 hm^3 . Un 1% de todo el SO_2 producido durante un día precipita en forma de ácido sulfúrico sobre la laguna.

Hallar el pH de la laguna después de producirse la lluvia ácida. Debe suponerse el ácido sulfúrico está completamente disociado en el agua.

La ecuación de química correspondiente al proceso de formación de lluvia ácida es:



La cantidad de SO_2 liberado en la combustión es:

$$5 \cdot 10^6 \frac{\text{g SO}_2}{\text{h}} \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2} \frac{24 \text{ h}}{\text{día}} = 1,875 \cdot 10^6 \frac{\text{mol SO}_2}{\text{día}}$$

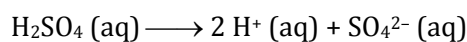
Relacionando SO_2 con H_2SO_4 (teniendo en cuenta la conversión del 1%):

$$1,875 \cdot 10^6 \frac{\text{mol SO}_2}{\text{día}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ mol SO}_2} = 18750 \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{día}}$$

Al ser el volumen de agua contenida en la laguna mucho mayor que el volumen de ácido que cae en la misma, se supone que no se produce variación apreciable de volumen. Por lo tanto, la concentración molar de la disolución de H_2SO_4 formada es:

$$\frac{18750 \text{ mol H}_2\text{SO}_4/\text{día}}{5 \text{ hm}^3 \text{ disolución}} \frac{1 \text{ hm}^3 \text{ disolución}}{10^9 \text{ L disolución}} = 3,75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L} \cdot \text{día}}$$

Como el ácido sulfúrico en la disolución se encuentra completamente disociado:



$$3,75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L} \cdot \text{día}} \frac{2 \text{ mol H}^+}{\text{mol H}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol H}^+}{\text{L} \cdot \text{día}}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (7,5 \cdot 10^{-6}) = \mathbf{5,125}$$

(O.Q.L. Galicia 2005)

30. La lactosa, uno de los principales componentes de la leche, se degrada en contacto con el aire en ácido láctico, cuya fórmula semidesarrollada es $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$.

La concentración de ácido láctico es un criterio de frescura y de calidad. Esta concentración debe ser lo menor posible, lo contrario indica que tenemos una leche en malas condiciones.

La acidez media de la leche fresca está normalmente entre 1,6 y 1,8 g de ácido láctico por litro y corresponde a un pH entre 6,7 y 6,8. Si la concentración en ácido láctico es superior a 5 g/L la leche está cuajada.

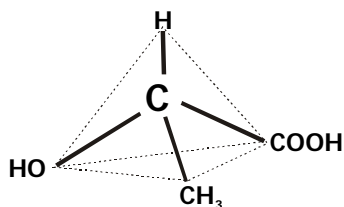
a) Identifica las funciones químicas presentes en la molécula de ácido láctico.

Las funciones químicas son:

- **-COOH** (ácido)
- **-C-OH** (alcohol)

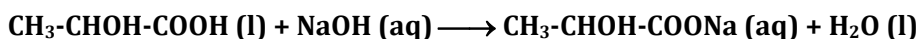
b) ¿Presenta la molécula algún carbono asimétrico o centro quiral? Si fuese cierto, represéntalo.

La molécula sí que presenta un carbono asimétrico que es el carbono 2:



c) La reacción entre el ácido láctico y la disolución de hidróxido de sodio puede ser considerada como total. Escríbela.

La ecuación química correspondiente a esa reacción de neutralización es:



d) Para determinar la acidez de la leche se toman 20,0 mL y se valoran con una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M, alcanzando el punto de equivalencia al añadir 8,5 mL. Determinar la concentración molar de ácido láctico, la masa de ácido láctico presente por cada litro y explica si la leche está cuajada.

Dato. Masa molar del ácido láctico = 90 g/mol.

Relacionando la disolución de NaOH (D_{NaOH}) con ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$):

$$\frac{8,5 \text{ mL } D_{\text{NaOH}}}{20 \text{ mL leche}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{10^3 \text{ mL } D_{\text{NaOH}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL leche}}{1 \text{ L leche}} = \mathbf{0,0425 \text{ M}}$$

La masa de ácido láctico es:

$$\frac{0,0425 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{1 \text{ L leche}} \cdot \frac{90 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3} = \mathbf{3,825 \frac{\text{g } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{\text{L leche}}}$$

Como se observa, la concentración de ácido láctico en la leche es:

- superior a 1,6-1,8 lo que quiere decir que la leche **NO es fresca**,
- inferior a 5 g/L, por lo tanto, la leche **NO está cuajada**.

(O.Q.L. Galicia 2005)

31. La hemoglobina de los glóbulos rojos de la mayoría de los mamíferos contiene aproximadamente 0,33% de hierro en peso. Si mediante técnicas físicas se obtiene un peso molecular de 68000, ¿cuántos átomos de hierro hay en cada molécula de hemoglobina?

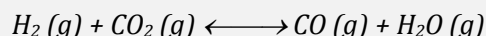
Relacionando el hierro con la hemoglobina:

$$\frac{0,33 \text{ g Fe}}{100 \text{ g hemoglobina}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} \cdot \frac{68000 \text{ g hemoglobina}}{1 \text{ mol hemoglobina}} = 4 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol hemoglobina}}$$

$$4 \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol hemoglobina}} = 4 \frac{\text{átomo Fe}}{\text{molécula hemoglobina}}$$

(O.Q.L. Galicia 2005)

32. Para la reacción:



K_c vale 1,6 a 990°C. Un recipiente de 1 L contiene inicialmente una mezcla de 0,2 moles de H_2 , 0,3 moles de CO_2 , 0,4 moles de H_2O y 0,4 moles de CO a 990°C.

a) Justifica por qué esa mezcla no está en equilibrio.

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0}{[\text{H}_2]_0[\text{CO}_2]_0} = \frac{0,4^2}{0,2 \cdot 0,3} = 2,67 > 1,6$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **la mezcla NO está en equilibrio.**

b) Si la mezcla reacciona llegando al equilibrio a 990°C, calcula las concentraciones de cada gas.

Para que se alcance el equilibrio, Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda.**

	H_2	CO_2	CO	H_2O
n_{inicial}	0,2	0,3	0,4	0,4
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x	x
n_{formado}	x	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,2 + x$	$0,3 + x$	$0,4 - x$	$0,4 - x$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$1,6 = \frac{(0,4 - x)^2}{(0,2 + x)(0,3 + x)} \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,04 \text{ mol.}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,4 - 0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,36 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,3 + 0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,34 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(0,2 + 0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,24 \text{ M}}$$

(O.Q.L. Galicia 2005)

33. Para defenderse, las hormigas utilizan dos medios; sus mandíbulas y la proyección de ácido fórmico (ácido metanoico). Cuando una hormiga se siente amenazada puede proyectar sobre su enemigo ácido fórmico a más de 30 cm.

a) En un matraz aforado de 100 mL se introduce una masa m de ácido fórmico, se añade agua destilada, se agita, se disuelve y se completa hasta el enrase. Se dispone entonces de una disolución cuya concentración molar vale 0,010 M. ¿Cuánto vale m ?

b) Escribe la fórmula de la base conjugada del ácido fórmico.

c) Calcula el valor de su constante de acidez sabiendo que el pH de la disolución preparada vale 2,92.

d) Explica si la molécula de ácido fórmico tiene un carbono viral o asimétrico.

e) Si haces reaccionar 10 mL de la disolución acuosa preparada de ácido fórmico con 10 mL de disolución de hidróxido sódico 0,010 M ¿Cuánto vale la concentración molar de la sal sódica que se forma? ¿Cuánto vale el pH de la disolución resultante?

(O.Q.L. Galicia 2006)

34. Si se añade cobre en polvo sobre una disolución acuosa de nitrato de plata 1 M se observa un ligero depósito de color gris y una progresiva intensificación del color azul.

a) ¿Qué reacción se produce?

b) Calcula la variación de la energía libre y explica si el proceso es espontáneo.

c) Explica como construirías una pila cobre-plata si dispones de: hilo de plata, hilo de cobre disolución 1 M de sulfato de cobre (II) y disolución 1 M de nitrato de plata. La explicación debe incluir: la reacción que se produce el sentido en que circulan los electrones, el ánodo, el cátodo y la fuerza electromotriz o potencial de la pila.

Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

(O.Q.L. Galicia 2006)

35. El sulfato de cobre (II) pentahidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, absorbiendo el calor del ambiente, a 23°C se transforma en $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y vapor de agua. Entre los dos sólidos y el vapor de agua se establece en un recipiente cerrado un estado de equilibrio cuya constante vale, a 23°C , $K_p = 1,00 \cdot 10^{-4}$.

a) Representa mediante una ecuación el proceso de equilibrio.

b) Establece la expresión de K_p para el mismo.

c) Calcula la presión que alcanzará en el equilibrio el vapor de agua expresándola en mmHg.

d) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?

e) La presión de vapor del agua a 23°C es 23,8 mmHg. Si la mezcla en equilibrio se deja a 23°C en el seno de un aire de humedad relativa del 50%. ¿En qué sentido se desplazará la composición de la misma?

Razona todas las respuestas.

(O.Q.L. Galicia 2006) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Murcia 2008)

36. Un agricultor quiere dedicar una parcela de 4 hectáreas al cultivo de grelos (*Brassica rapa*). Un análisis de la parcela indica un nivel bajo de nitratos; por lo que, el técnico agrónomo le sugiere el empleo de un abono químico a base de nitrato sódico (trioxonitrato (V) de sodio) y nitrato potásico (trioxonitrato (V) de potasio). Por el tamaño de la parcela el técnico le indica que utilizando 500 kg de dicho abono aportaría a la tierra un número total de átomos de $1,602 \cdot 10^{28}$; siendo ésta la cantidad suficiente para que la cosecha sea óptima. Al no existir un fertilizante en el mercado con estas características, el agricultor tendrá que prepararlo mezclando los dos nitratos (sódico y potásico).

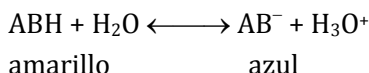
- a) ¿Qué cantidad de cada uno de los nitratos tendrá que mezclar?
b) ¿Qué tanto por ciento hay de cada nitrato en el abono?

(O.Q.L. Galicia 2006)

37. El azul de bromotimol es un indicador ácido-base. Cuando en la disolución hay un 90,9%, o más, de la forma molecular no ionizada, la disolución es claramente de color amarillo. En cambio, es suficiente la presencia de un 80,0% de la forma ionizada para que la disolución sea claramente de color azul.

a) Determine el intervalo de pH para el viraje del color del indicador.

El azul de bromotimol es un ácido débil. Sea ABH su forma no ionizada y AB⁻ su base conjugada. Al disolver azul de bromotimol en agua se produce el siguiente equilibrio químico de disociación del ácido:



En el equilibrio se cumple:

$$K_a = \frac{[\text{AB}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ABH}]} \quad \text{de donde} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{ABH}]}{[\text{AB}^-]}$$

Cuando en la disolución hay un 90,9% de forma molecular, ABH, naturalmente habrá un 9,1% de forma ionizada, AB⁻, y la disolución presentará un color amarillo. La concentración de hidrogeniones en esta situación será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{0,909}{0,091} = 9,99 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

y el pH: será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,99 \cdot 10^{-7} = \mathbf{6,0}$$

Por el contrario, cuando en la disolución hay un 80,0% de forma ionizada del indicador, AB⁻, habrá un 20,0% de forma no ionizada, ABH, predominando el color azul en la disolución. La concentración de hidrogeniones será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{0,200}{0,800} = 2,50 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

y el pH: será:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,50 \cdot 10^{-8} = \mathbf{7,6}$$

El indicador azul de bromotimol cambia de color en el intervalo de pH comprendido entre los valores 6,0 y 7,6:

$$\mathbf{6,0 \leq \text{pH} \leq 7,6}$$

b) Si se mezclan 20 mL de ácido clorhídrico 0,03 M con 50 mL de hidróxido sódico 0,01 M y se le añaden unas gotas del indicador azul de bromotimol, indique razonadamente cuál será el color de la disolución.

Dato: La constante de acidez del azul de bromotimol es, a 25°C, $K_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$.

Esto se corresponde con una reacción de neutralización de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH), por lo que si la disolución presenta color, en las condiciones de mezcla del enunciado, será debido a la especie que se encuentra en exceso en el medio, de acuerdo con el equilibrio escrito en el apartado a). Así pues, el número de moles de HCl y de NaOH que se mezclan será:

$$\text{moles de HCl} = 20 \text{ mL} \cdot 0,03 \text{ M} = 0,6 \text{ mM}$$

$$\text{moles de NaOH} = 50 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M} = 0,5 \text{ mM}$$

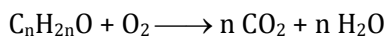
por lo que teniendo en cuenta que la reacción es 1:1, habrá 0,1 mM de HCl en exceso; por consiguiente hay un exceso de medio ácido y la disolución presentará un color **azul**.

(O.Q.L. Galicia 2007)

38. Al quemar completamente 2,16 g de una cetona saturada se obtiene 2.7 litros en condiciones normales de CO₂.

a) Calcule el peso molecular de la cetona.

La fórmula empírica de una cetona saturada es C_nH_{2n}O. Al quemar un compuesto carbonílico se produce siempre CO₂ y H₂O, de acuerdo con la reacción:



Por lo que, 1 mol de C_nH_{2n}O produce **n** moles de CO₂.

Teniendo en cuenta que 1 mol de gas en condiciones normales ocupa 22,4 L, entonces el volumen de CO₂ producido será de **n**·22,4 L. Considerando, además la masa molecular de la cetona:

$$C_nH_{2n}O = 12 \cdot n + 2 \cdot n + 16 = (14 \cdot n + 16) \text{ g/mol}$$

Relacionando CO₂ con la cetona:

$$2,7 \text{ L CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{22,4 \text{ L CO}_2} \frac{1 \text{ mol cetona}}{n \text{ mol CO}_2} \frac{(14n + 16) \text{ g cetona}}{1 \text{ mol cetona}} = 2,16 \text{ g cetona}$$

Se obtiene n = 4, por tanto el peso molecular de la cetona es:

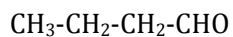
$$14 \cdot 4 + 16 = \mathbf{72}$$

b) Indique cuál es su fórmula desarrollada y nómbrela.

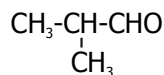
Se trata de la **butanona** cuya fórmula es **CH₃-CO-CH₂-CH₃**.

c) Justifique si tiene isómeros y en caso afirmativo, fórmúelos y nómbrelos.

No tiene isómeros de cadena, ni de posición, ni ópticos, pero sí tiene **2 isómeros de función** que son:



butanal



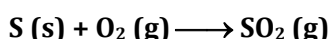
2-metilpropanal

(O.Q.L. Galicia 2007)

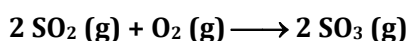
39. La Comunidad Autónoma de Galicia acoge en su territorio algunas de las centrales térmicas en las que se produce energía eléctrica a partir de la combustión de combustibles fósiles. El contenido en azufre de estos combustibles es la causa de que en la combustión se produzca dióxido de azufre, que es uno de los gases contaminantes de la atmósfera. En la atmósfera el dióxido de azufre puede combinarse con el oxígeno para formar el trióxido de azufre. Por otra parte el trióxido de azufre se combina con agua para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico. a) Escriba y ajuste las reacciones de formación de dióxido de azufre a partir de azufre elemental, del trióxido de azufre a partir del dióxido y del ácido sulfúrico a partir del trióxido de azufre.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

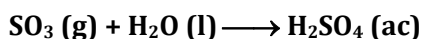
- Formación del SO₂ a partir del azufre



- Formación del SO₃ a partir del SO₂



- Formación del H₂SO₄ a partir del SO₃



b) Si en la central térmica se quema un combustible con un contenido del 1,25 % de azufre, determine la masa de ácido sulfúrico que se produce por cada tonelada de combustible quemado, teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción de formación del dióxido de azufre es del 90% y el de la formación del trióxido de azufre es del 30%.

Sabiendo que la muestra contiene un 1,25% de S, se puede conocer la cantidad de S que hay en 1000 kg de combustible (1 tonelada son 10⁶ g):

$$10^6 \text{ g combustible} \frac{1,25 \text{ g S}}{100 \text{ g combustible}} \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} = 390,6 \text{ moles S}$$

Relacionando S y SO₂ y teniendo en cuenta el rendimiento de esa reacción:

$$390,6 \text{ moles S} \frac{1 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol S}} \frac{90 \text{ mol SO}_2 \text{ real}}{100 \text{ mol SO}_2 \text{ teórico}} = 351,6 \text{ moles SO}_2$$

Relacionando SO₂ y SO₃ y teniendo en cuenta el rendimiento de esa reacción:

$$351,6 \text{ moles SO}_2 \frac{1 \text{ mol SO}_3}{1 \text{ mol SO}_2} \frac{30 \text{ mol SO}_3 \text{ real}}{100 \text{ mol SO}_3 \text{ teórico}} = 105,5 \text{ moles SO}_3$$

Si todo el SO₃ se transforma en H₂SO₄:

$$105,5 \text{ moles SO}_3 \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_3} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}{10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{10,34 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}$$

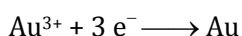
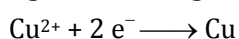
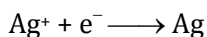
(O.Q.L. Galicia 2007)

40. Se montan en serie tres cubas electrolíticas. La primera contiene una solución de nitrato de AgNO_3 ; la segunda, una solución de CuSO_4 ; y la tercera, una solución de AuCl_3 . Al cabo de un cierto tiempo de circular una corriente continua, se han depositado 5,40 g de Ag en el cátodo de la primera cuba electrolítica.

a) Calcule el número de átomos de Cu depositados en el cátodo de la segunda cuba electrolítica.

Dato: Número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:



Como las tres cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en las siguientes:

$$5,40 \text{ g Ag} \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} = 0,05 \text{ moles e}^- \text{ (Faradays)}$$

Los electrones que circulan por la cuba permiten calcular la cantidad de Cu depositado:

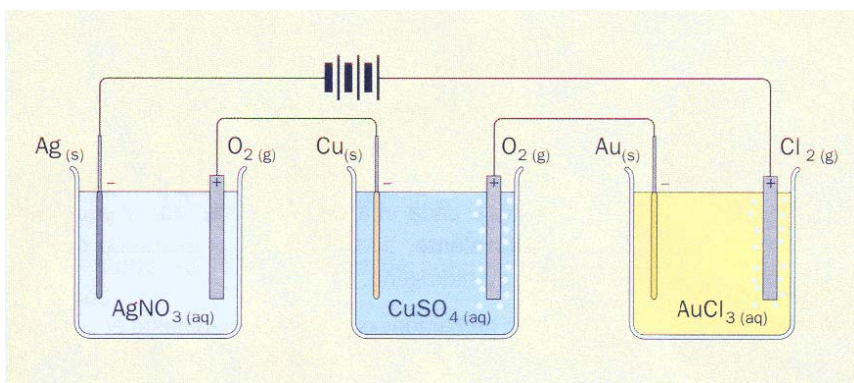
$$0,05 \text{ moles e}^- \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,51 \cdot 10^{22} \text{ átomos Cu}$$

b) Calcule la masa de Au depositada en el cátodo de la tercera cuba.

Los electrones que circulan por la cuba permiten calcular la cantidad de Cu depositado:

$$0,05 \text{ moles e}^- \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 3,28 \text{ g Au}$$

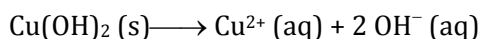
c) Dibuje un esquema del montaje.



d) En la nutrición parenteral, que se administra en algunos enfermos por vía intravenosa, se necesita suministrar oligoelementos del tipo del ion Cu^{2+} . Sabiendo que el pH de la sangre es de 7,4; y siendo conscientes de que hay que evitar la precipitación del Cu^{2+} en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en la sangre. ¿Cuál debe ser la concentración máxima de Cu^{2+} libre en la sangre?

Dato: $K_{ps} = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

La ecuación química correspondiente a la formación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es:



La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7,4 = 6,6$$

A partir de este valor se obtiene el de $[\text{OH}^{-}]$:

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-6,6} = 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

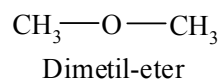
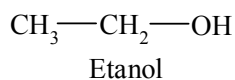
Sustituyendo en la expresión de K_{p} se puede obtener $[\text{Cu}^{2+}]$ máxima en sangre:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{OH}^{-}]^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{(2,51 \cdot 10^{-7})^2} = 3,49 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

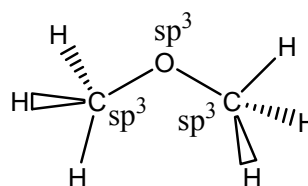
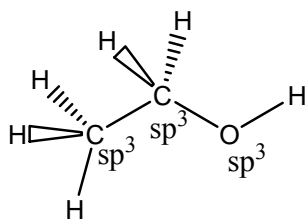
(O.Q.L. Galicia 2007)

41. La combustión de 0,216 g de un compuesto formado por C, H y O produce 0,412 g de CO_2 y 0,253g de H_2O .

- Obtén la fórmula empírica de este compuesto.
- Escribe la fórmula estructural, y su correspondiente nombre químico, de dos posibles isómeros del compuesto.
- Indica, en cada uno de los isómeros, la hibridación de los orbitales de los átomos de C y O.
- Escribe la ecuación de combustión del compuesto.



c) En los dos isómeros los átomos de C y O participan en enlaces sencillos, por lo tanto, el modelo de hibridación que permite explicar las propiedades de ambos compuestos tendrá que ser: **hibridación sp^3** , en todos los casos.



(O.Q.L. Galicia 2008)

42. Un whisky contiene un 40% en volumen de alcohol. Aproximadamente, el 15% del alcohol ingerido pasa a la sangre. ¿Qué ocurre con el resto del alcohol? ¿Cómo se pierde? Calcula la concentración en g/cm^3 y en mol/L de alcohol en sangre de un hombre tras beber tres whiskies en una fiesta. El hombre tiene 70 kg de peso. Si la concentración de $0,003\text{g/cm}^3$ es indicativa de intoxicación etílica, ¿se intoxicó el hombre? Datos: Alcohol= $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; volumen de una copa de whisky = 100 mL; densidad del alcohol= $0,79\text{ kg/L}$; el volumen de sangre varía según el peso del cuerpo. En un hombre y en litros es el resultado del 8% de la masa corporal. Como datos curiosos diremos que el máximo permitido para conducir es $0,3\text{ g/L}$ en sangre y que con una cantidad de 4 g/L se entra en coma etílico.

(O.Q.L. Galicia 2008)

43. Sea un aminoácido, $\text{NH}_2\text{-CHR-CO}_2\text{H}$, cuyos valores de pK_a , para las funciones ácida y básica son $\text{pK}_1 = 5$ y $\text{pK}_2 = 8$, respectivamente. Teniendo en cuenta que la expresión matemática, que relaciona el pH de una disolución acuosa de un aminoácido en agua con los valores de pK_a de las funciones ácida y básica, es:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

a) En una disolución acuosa de este aminoácido, de concentración 10^{-1} M , ¿cuáles son los diversos iones presentes? Escribir los equilibrios (1) e (2), cuyas constantes de equilibrio son K_1 e K_2 . Calcúlese la concentración de dichos iones.

b) Si a la disolución precedente se le añade una disolución de ácido clorhídrico, HCl de concentración C , ¿qué ocurrirá con los equilibrios (1) y (2)? ¿Cuál será el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración?

(O.Q.L. Galicia 2008)

44. En un reactor se introduce una mezcla de gases, gas gasógeno, cuya composición en volumen es: 25% de CO , 5% de H_2 , 3% de CO_2 , 10% de H_2O e 57% de N_2 . El monóxido de carbono reacciona con agua formándose hidrógeno y dióxido de carbono, siendo la constante de equilibrio 1,6 a 1000 K . ¿Cuál es la composición de los gases cuando se alcanza el equilibrio a 1000 K ?

(O.Q.L. Galicia 2008)

45. El ácido málico es un compuesto orgánico que se encuentra en algunas frutas y verduras con sabor ácido como los membrillos, las uvas, manzanas y, las cerezas no maduras, etc. Este compuesto químico está constituido por los siguientes elementos químicos: carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión completa de una masa $m = 1,340$ g de ácido málico produce una masa $m_1 = 1,760$ g de dióxido de carbono, y una masa $m_2 = 0,540$ g de agua.

a) Determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno contenidos en el ácido málico. Deducir su fórmula empírica sabiendo que su masa molar es $M = 134$ g·mol⁻¹.

b) La valoración con sosa de una disolución de ácido málico, permite deducir que contiene dos grupos funcionales ácidos. Por otra parte, la oxidación de ácido málico conduce a la formación de un compuesto el cual produce un precipitado amarillo al reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidracina, lo que permite confirmar que el ácido málico tiene un grupo alcohol. Escribir la fórmula semidesarrollada del ácido málico.

a) A partir de las cantidades dadas y de la masa molar del ácido málico (AcM) se calcula el número de moles de átomos de cada elemento.

En la combustión todo el carbono del compuesto se transforma en CO₂:

$$\frac{1,760 \text{ g CO}_2}{1,340 \text{ g AcM}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{134 \text{ g AcM}}{1 \text{ mol AcM}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol AcM}}$$

y todo el hidrógeno del compuesto se transforma en H₂O:

$$\frac{0,540 \text{ g H}_2\text{O}}{1,340 \text{ g AcM}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{134 \text{ g AcM}}{1 \text{ mol Amox}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol AcM}}$$

La masa de los elementos analizados por mol de Amox es:

$$4 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 6 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 54 \text{ g}$$

El oxígeno se calcula por diferencia:

$$\frac{134 \text{ g AcM} - 54 \text{ g resto}}{1 \text{ mol AcM}} \rightarrow \frac{80 \text{ g O}}{\text{mol AcM}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 5 \frac{\text{mol O}}{\text{mol AcM}}$$

La fórmula molecular del ácido málico es **C₄H₆O₅**.

La fórmula empírica o sencilla del ácido málico también es **C₄H₆O₅** ya que la fórmula molecular no se puede simplificar.

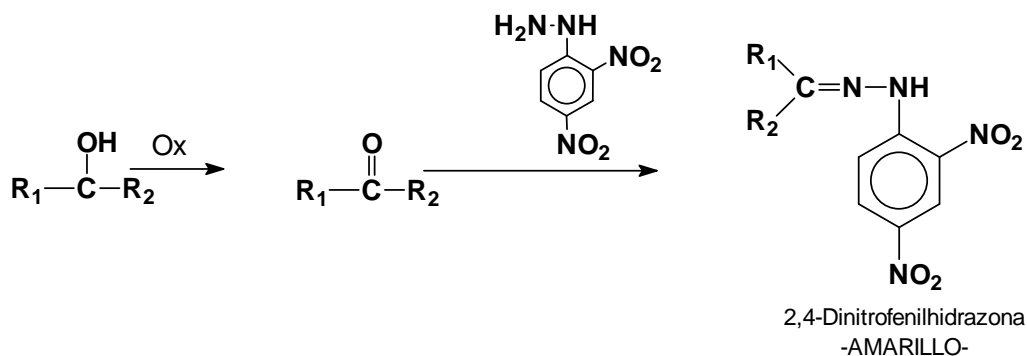
La composición centesimal del ácido málico es:

$$\frac{4 \text{ mol C}}{1 \text{ mol AcM}} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \frac{1 \text{ mol AcM}}{134 \text{ g AcM}} 100 = \mathbf{35,8\% \text{ C}}$$

$$\frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol AcM}} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \frac{1 \text{ mol AcM}}{134 \text{ g AcM}} 100 = \mathbf{4,5\% \text{ H}}$$

$$\frac{5 \text{ mol O}}{1 \text{ mol AcM}} \frac{16 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} \frac{1 \text{ mol AcM}}{134 \text{ g AcM}} 100 = \mathbf{59,7\% \text{ O}}$$

b) El compuesto formado después de la oxidación del ácido málico reacciona con la 2,4-Dinitrofenilhidrazina, lo que es característico de los compuestos químicos carbonílicos, poseedores del grupo funcional R₁-CO-R₂. Dicha reacción es la que se muestra a continuación.



Puesto que el enunciado del problema nos dice que el ácido málico tiene dos grupos carboxilo éstos, deben encontrarse en los extremos de la cadena hidrocarbonada y si, además, como se ha probado en el párrafo anterior, el ácido málico tiene un grupo funcional alcohol, éste debe ser un alcohol secundario. Por tanto cabe concluir que la fórmula semidesarrollada del ácido málico es la siguiente:

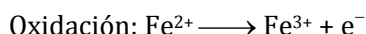
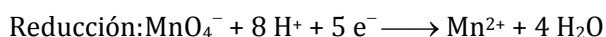


Ácido 2-hidroxi-butanodioico ó ácido málico

(O.Q.L. Galicia 2009)

46. El hierro, Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Una muestra de 10 g de hierro impuro se disuelve en ácido en forma de Fe^{2+} obteniéndose 200 mL de disolución. Se valoraron 20 mL de esta disolución con permanganato de potasio, KMnO_4 , 0,2 M, consumiéndose 14 mL de este último. En la reacción redox que tiene lugar, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , y el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} . Calcule el porcentaje de Fe en la muestra original.

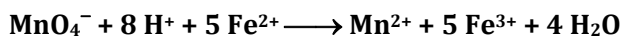
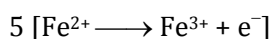
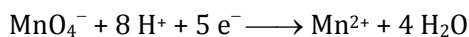
En primer lugar se procede al ajuste de la reacción redox cuyas semirreacciones son:



MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Fe^{2+} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:



Para calcular el porcentaje de hierro en la muestra se relaciona la cantidad de KMnO_4 consumido con la de Fe^{2+} :

$$\frac{0,014 \text{ L KMnO}_4 \cdot 0,2 \text{ M}}{0,020 \text{ L disol. Fe}^{2+}} \cdot \frac{0,2 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L KMnO}_4 \cdot 0,2 \text{ M}} \cdot \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,7 \frac{\text{mol Fe}^{2+}}{\text{L disol.}}$$

Relacionado la alícuota con toda la disolución, la masa de Fe^{2+} contenido en ésta es:

$$0,2 \text{ L disol. Fe}^{2+} \cdot \frac{0,7 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ L disol. Fe}^{2+}} \cdot \frac{55,8 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 7,812 \text{ g Fe}^{2+}$$

Para calcular la riqueza se relaciona la masa de Fe^{2+} con la masa de muestra:

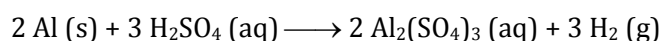
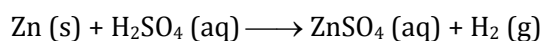
$$\frac{7,812 \text{ g Fe}^{2+}}{10 \text{ g muestra}} \cdot 100 = \mathbf{7,8\% \text{ Fe}}$$

(O.Q.L. Galicia 2009)

47. Una aleación es un producto homogéneo, de propiedades metálicas, compuesto de dos o más elementos, uno de los cuales, al menos, debe ser un metal. Algunas de las aleaciones más conocidas son: bronce (estaño + cobre), acero (hierro + carbono + otros metales), latón (cobre + zinc).

Al tratar 2,5 g de una aleación de aluminio y zinc con ácido sulfúrico se desprenden 1,58 L de H_2 medidos en c.n. de presión y temperatura. Calcule la composición de la aleación.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de los metales con H_2SO_4 son:



El número de moles de gas obtenido es:

$$1,58 \text{ L } H_2 \frac{1 \text{ mol } H_2}{22,4 \text{ L } H_2} = 7,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2$$

Llamando x e y , respectivamente, a los gramos de Zn y Al en la aleación y relacionando estas cantidades con el H_2 formado:

$$x \text{ g Zn } \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn}} = 1,53 \cdot 10^{-2} x \text{ mol } H_2$$

$$y \text{ g Al } \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol Al}} = 5,56 \cdot 10^{-2} y \text{ mol } H_2$$

Se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x \text{ g Zn} + y \text{ g Al} = 2,5 \text{ g aleación}$$

$$(1,53 \cdot 10^{-2} x + 5,56 \cdot 10^{-2} y) \text{ mol } H_2 = 7,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2$$

Se obtiene

$$x = 1,698 \text{ g Zn} \quad y = 0,802 \text{ g Al}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{1,698 \text{ g Zn}}{2,5 \text{ g aleación}} 100 = \mathbf{67,9\% Zn}$$

$$\frac{0,802 \text{ g Al}}{2,5 \text{ g aleación}} 100 = \mathbf{32,1\% Al}$$

(O.Q.L. Galicia 2009)

48. En el año 2006, algunos de los tubos de drenaje, de hierro, situados en la vía rápida del Salnés, se hundieron provocando diversos socavones, debido a que experimentaron un proceso de corrosión. Si los ingenieros que diseñaron esta vía hubieran consultado a un químico éste, les podría haber recomendado la utilización de un "ánodo de sacrificio" conectando, mediante un hilo de cobre, los tubos de hierro a una barra de magnesio para evitar la corrosión. Suponiendo que entre ambos metales fluye una corriente eléctrica media de 0,2 A, determinar:

a) La masa de Mg que se debe colocar si se quiere que el tubo de hierro no sufra corrosión catódica durante 10 años.

b) Las reacciones que ocurrirán en el ánodo y en el cátodo.

c) ¿Cuál es la razón por la que el magnesio evita la corrosión del hierro?

Datos. $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,363 \text{ V}$; constante de Faraday = $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 10 años es:

$$Q = I \cdot t = 0,2 \text{ A} \cdot 10 \text{ años} \cdot \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{86400 \text{ s}}{1 \text{ día}} = 6,307 \cdot 10^7 \text{ C}$$

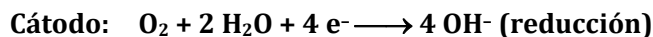
La semirreacción de oxidación del magnesio es:



Relacionando la carga eléctrica con la cantidad de magnesio:

$$6,307 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 7942 \text{ g Mg}$$

b) Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:



c) La corrosión se define como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. En el caso del hierro, la corrosión hace que éste se transforme en "orín", óxido de hierro (III) hidratado ($2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$).

El Mg, cuyo potencial de reducción es menor ($E^\circ = -2,43 \text{ V}$), es más reductor que el Fe ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$), por este motivo, se oxida más fácilmente en presencia de oxígeno, evitando que el hierro se oxide y aparezcan los correspondientes óxidos de hierro. Este procedimiento para proteger al hierro de su corrosión se denomina "protección catódica".

El Mg actúa de ánodo y el Fe de cátodo; los electrones pasan con facilidad desde el magnesio al hierro. La oxidación del magnesio mantiene reducido al hierro y, por tanto, protegido de la corrosión.

(O.Q.L. Galicia 2009)

49. Un compuesto químico tiene fórmula empírica igual a $C_3H_6O_2$.

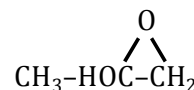
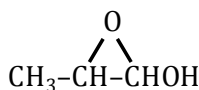
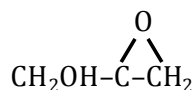
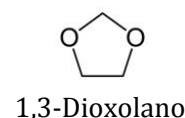
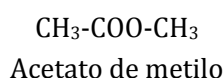
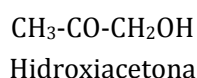
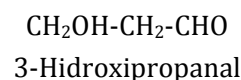
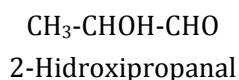
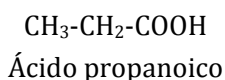
a) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros estructurales de dicho compuesto.

b) Escribe los nombres de cada uno de los isómeros.

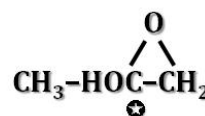
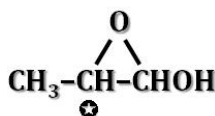
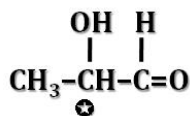
c) Indica si alguno de los isómeros presenta actividad óptica y justifica por qué.

d) En uno de los isómeros que presenten actividad óptica, si los hay, indica la hibridación de los átomos de C y O de la molécula:

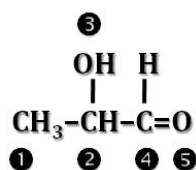
a-b) Los isómeros del $C_3H_6O_2$ son:



c) Presentan actividad óptica los isómeros que tengan un carbono asimétrico (quiral):



d) La hibridación que presentan los átomos de carbono y de oxígeno del 2-hidroxiopropanal es:



C1, C2 y O3 presentan hibridación sp^3 ya que todos sus enlaces son sencillos

C4 y O5 presentan hibridación sp^2 ya que tienen un enlace doble.

(O.Q.L. Galicia 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de la COMUNIDAD VALENCIANA

Los problemas y cuestiones de la Comunidad Valenciana se encuentran publicados en este libro editado por el Servicio de Publicaciones de la U.A.



OLIMPIADAS de QUÍMICA de CASTILLA y LEÓN

(Problemas enviados por José Andrés Cruz Hernández)

1. Se dispone de 35 kg de una disolución que tiene la siguiente composición:

Fracción molar de etanol 0,02

Fracción molar de agua 0,98.

a) Calcule la masa de agua que habrá que evaporar de la misma para convertirla en una disolución acuosa 2 m de etanol.

b) Sabiendo que la densidad de la disolución resultante es $0,987 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, calcule su molaridad y su temperatura de ebullición.

Dato. Constante ebulloscópica del agua = $0,52 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Castilla y León 1999)

2. En un recipiente de 3 L de capacidad se recogen 5 L de oxígeno a 2 atm de presión y 10 L de nitrógeno a 4 atm. Se extraen 20 L de la mezcla gaseosa a 1 atm de presión. Sabiendo que la temperatura permanece invariable a 25°C , calcule:

a) La presión final en el recipiente.

b) Los gramos de oxígeno y de nitrógeno que contiene el recipiente al final del proceso.

Dato. Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Castilla y León 1999)

3. La "reacción de la termita" produce hierro por reducción del trióxido de dihierro con aluminio. Sabiendo que el calor de formación del óxido de aluminio es $-400 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y el del trióxido de dihierro $-200 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcule:

a) El calor liberado en la fabricación de 1 kg de hierro por la reacción de la termita.

La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_i)_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^\circ_i)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_r = [(2 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{Fe})) + (1 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3))] - [(2 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{Al})) + (1 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3))]$$

$$\Delta H^\circ_r = 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \frac{-400 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} - 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = -200 \text{ kcal}$$

No se tienen en cuenta las entalpías de formación de Fe y Al por tratarse de elementos en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, son cero.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de sustancia se obtiene el calor desprendido en el proceso:

$$1 \text{ kg Fe} \frac{10^3 \text{ g Fe}}{1 \text{ kg Fe}} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} \frac{-200 \text{ kcal}}{2 \text{ mol Fe}} = -1792 \text{ kcal}$$

b) ¿Cuántos gramos de agua podrían calentarse de 0°C a 100°C utilizando el calor liberado al formarse un mol de óxido de aluminio por la reacción de la termita?

Dato. Calor específico del agua = $1,00 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$.

Considerando que el calentamiento del agua tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{termita}} = 0$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O}}) =$$

$$= m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{°C}} (100 - 0)^\circ\text{C} = 100 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q_{\text{termita}} = \text{calor cedido en la reacción de la termita} =$$

$$= 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} = -2 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

Sustituyendo:

$$100 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \cdot 10^5 = 0 \quad \text{se obtiene} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{2000 \text{ g}}$$

(O.Q.L. Castilla y León 1999)

4. A un laboratorio llega una muestra húmeda que es una mezcla de carbonatos de calcio y magnesio de la que se desea conocer la composición porcentual. Para ello se pesan 2,250 g de la misma y se calcinan en un crisol de porcelana hasta su total descomposición a los óxidos correspondientes. En el proceso se desprende dióxido de carbono gaseoso, que medido a 1,5 atm y 30°C ocupa un volumen de 413,1 cm³. Una vez frío el crisol se procede a su pesada, llegando a la conclusión de que el residuo sólido procedente de la calcinación tiene una masa de 1,120 g. Calcule la composición porcentual de la mezcla.

Dato: Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Castilla y León 1999)

5. En la combustión de 24,5 L de una mezcla de n_1 moles de etano y n_2 moles de propano, a 25°C y 1 atm, se liberan 1889 kJ.

a) Calcule el número total de moles ($n_1 + n_2$).

Dato. Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

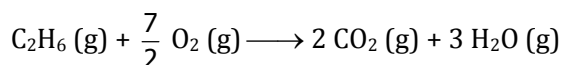
Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el número de moles de gas que integran la mezcla que se quema:

$$(n_1 + n_2) = \frac{1 \text{ atm} \cdot 24,5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 25) \text{ K}} = \mathbf{1 \text{ mol mezcla}}$$

b) Escriba las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del etano y del propano.

Datos. ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): etano (g) = -85; propano (g) = -104; dióxido de carbono (g) = -393,5; agua (l) = -285,8.

La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{reactivos}}$$

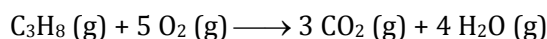
Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_c = [(2 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)}) + (3 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})})] - [(1 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{C}_2\text{H}_6)})]$$

$$\Delta H^\circ_c = \left(2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \left(1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-85 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right) = -1559,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ_c (\text{C}_2\text{H}_6) = -1559,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La ecuación química correspondiente a la combustión del propano es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_c = [(3 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)}) + (4 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})})] - [(1 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{C}_3\text{H}_8)})]$$

$$\Delta H^\circ_c = \left(3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \left(1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-104 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right) = -2219,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ_c (\text{C}_3\text{H}_8) = -2219,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta la entalpía de formación del O_2 de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

c) Calcule n_1 y n_2 e indique en que cuantía contribuye cada gas a la entalpía total de la combustión.

Para calcular la composición de la mezcla combustible es preciso resolver el sistema formado por las siguientes ecuaciones:

$$n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 = 1 \text{ mol mezcla} \quad (\text{ecuación 1})$$

$$n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1559,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-2219,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} = -1889 \text{ kJ} \quad (\text{ecuación 2})$$

Se obtiene, $n_1 = 0,5 \text{ mol C}_2\text{H}_6$ y $n_2 = 0,5 \text{ mol C}_3\text{H}_8$

La contribución de cada gas a la entalpía de mezcla se calcula a partir del calor desprendido al quemarse las cantidades de cada uno de los gases:

$$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \frac{0,5 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1559,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}}{1,0 \text{ mol mezcla} \frac{-1889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} 100 = 41,3\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \frac{0,5 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-2219,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}}{1,0 \text{ mol mezcla} \frac{-1889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} 100 = 58,7\%$$

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

6. A 473 K y 2 atm de presión, el PCl_5 se disocia en un 50% en PCl_3 y Cl_2 . Calcule la presión parcial del PCl_3 en el equilibrio y el valor de la constante K_c .

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

7. El sodio forma disoluciones de color azul con amoníaco. Si se dispone de 1707 g de disolución de sodio en amoníaco líquido, siendo la fracción molar de 0,0937; ¿cuántos gramos de amoníaco se deberían evaporar si se necesita que la fracción molar aumente a 0,1325.

(O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Extremadura 2001)

8. Un mineral de hierro está constituido por óxido de hierro (III) e impurezas inertes. Para realizar su análisis se disuelven 446,0 mg del mineral en ácido clorhídrico. Posteriormente, para mayor garantía se reduce todo el hierro a ion hierro (II) que se valora en medio ácido con 38,60 mL de permanganato de potasio 0,0210 M.

a) Escriba y ajuste iónicamente la ecuación química correspondiente a la oxidación del hierro (II) con permanganato en medio ácido.

b) Calcule el porcentaje de hierro en la muestra de mineral, expresando el resultado como hierro y óxido de hierro (III).

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

9. Tanto el etanol como la gasolina (suponga que se trata de octano puro) se usan como combustibles de automóviles. Si la gasolina se está vendiendo a 0,900 €/L, ¿cuál debería ser el precio del litro de etanol para que proporcionase la misma cantidad energía por el mismo precio?

Datos. ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): octano (l) = -249,9; etanol (l) = -270,0; dióxido de carbono (g) = -393,5; agua (l) = -285,8.

Densidades (g·mL⁻¹): octano (l) = 0,7025; etanol (l) = 0,7984.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

10. Se introducen en un tubo graduado (eudiómetro) 20 cm³ de un hidrocarburo gaseoso desconocido, C_xH_y , y 50 cm³ de oxígeno. Después de la combustión y la condensación del vapor de agua al volver a las condiciones iniciales queda un residuo gaseoso de 30 cm³ que al ser tratado con potasa cáustica se reduce a 10 cm³. Determine la fórmula del hidrocarburo.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

11. La legislación medioambiental establece los siguientes límites para las concentraciones de iones de metales pesados en los vertidos de aguas residuales:

cadmio < 0,05 ppm

aluminio < 0,5 ppm.

Un laboratorio de análisis de metales pesados genera como residuo una disolución acuosa que es 10^{-5} M en nitrato de aluminio y 10^{-5} M en nitrato de cadmio. Calcule:

a) El contenido de los iones Al^{3+} y Cd^{2+} de dicha disolución expresados en mg/L.

Por tratarse de disoluciones acuosas diluidas se puede considerar la concentración en ppm como:

$$\frac{\text{mg de soluto}}{\text{L de agua}}$$

La concentración de Al^{3+} , expresada en mg/L, de la disolución es:

$$\frac{10^{-5} \text{ mol } Al(NO_3)_3}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Al^{3+}}{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3} \cdot \frac{27 \text{ g } Al^{3+}}{1 \text{ mol } Al^{3+}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg } Al^{3+}}{1 \text{ g } Al^{3+}} = \mathbf{0,27 \frac{\text{mg } Al^{3+}}{\text{L}}}$$

El valor 0,27 ppm < 0,5 ppm, valor máximo permitido por la legislación, por lo tanto respecto al Al^{3+} se puede realizar el vertido sin problemas.

La concentración de Cd^{2+} , expresada en ppm, de la disolución es:

$$\frac{10^{-5} \text{ mol } Cd(NO_3)_2}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cd^{2+}}{1 \text{ mol } Cd(NO_3)_2} \cdot \frac{112,4 \text{ g } Cd^{2+}}{1 \text{ mol } Cd^{2+}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg } Cd^{2+}}{1 \text{ g } Cd^{2+}} = \mathbf{1,124 \frac{\text{mg } Cd^{2+}}{\text{L}}}$$

El valor 1,124 ppm > 0,05 ppm, valor máximo permitido por la legislación, por lo tanto **respecto al Cd^{2+} será necesario diluir** para poder realizar el vertido del agua contaminada.

b) El volumen de agua pura que debe mezclarse con cada litro de esta disolución para que el vertido cumpla la legislación vigente.

Considerando volúmenes aditivos, y llamando **V** a los litros de agua a añadir para conseguir la concentración permitida en el caso del Hg:

$$\frac{1,124 \text{ mg } Cd^{2+}}{(1 + V) \text{ L D}} = 0,05 \frac{\text{mg } Cd^{2+}}{\text{L D}}$$

Se obtiene, **V = 21,48 L H₂O**.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

12. El yoduro de cobre (I) puede prepararse de un modo cuantitativo según la siguiente reacción:



Calcule cuántos gramos de CuI se pueden obtener a partir de 250 g de sulfato de cobre (II) pentahidrato.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

13. Una mezcla de 4,800 g de hidrógeno y 36,400 g de oxígeno reaccionan completamente. Demuestre que la masa total de las sustancias presentes antes y después de la reacción son las mismas.

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

14. Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.

a) Escriba la ecuación ajustada por el método del ion-electrón.

b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37% y densidad $1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ se necesitarán para reaccionar con 7 g de dicromato de potasio?

c) ¿Qué volumen de gas, medido a 20°C y 750 mmHg , se formará en el proceso anterior?

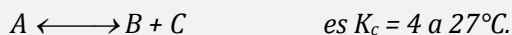
Dato: Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

15. En la fabricación de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo, ahora en desuso, se obtiene un ácido sulfúrico con una riqueza del 63,66% en masa. Calcule la cantidad de agua que se debe evaporar, por kg de mezcla inicial, para concentrar dicho ácido hasta un 75% en masa de riqueza.

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

16. La constante de equilibrio del proceso en estado gaseoso:



A dicha temperatura y en un recipiente de 3 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 1 mol de A y 1 mol de B. Calcule:

a) La concentración de la especie C en el equilibrio.

b) Las presiones inicial y de equilibrio en el recipiente.

c) La constante K_p .

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

17. El cemento aluminoso contiene en su composición, entre otros, un 40% de óxido de calcio y un 40% de óxido de aluminio. En una fábrica determinada se desea obtener diariamente una producción de 1200 t de este cemento, empleándose como materia prima caliza (mineral que contiene carbonato de calcio), que al calcinarse se descompone en dióxido de carbono y óxido de calcio, y bauxita (mineral que contiene óxido de aluminio). Si el rendimiento global del proceso es del 91%, calcula:

a) La masa diaria de caliza necesaria, expresada en toneladas, si su riqueza es del 83% en carbonato de calcio.

b) La masa diaria de bauxita necesaria, expresada en toneladas, si su riqueza es del 57% en óxido de aluminio.

c) La emisión anual de dióxido de carbono a la atmósfera, expresada en m^3 a $20^\circ C$ y 1 atm, provocada por el proceso de calcinación de la caliza.

d) La solubilidad del dióxido de carbono en agua es $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, a $20^\circ C$, si esta disolución se trata con disolución acuosa de hidróxido de sodio se forma una disolución acuosa de carbonato de sodio. Calcula la concentración de la citada disolución expresada como porcentaje en masa y molaridad. (Considera que la densidad de la disolución es $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

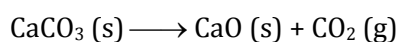
Como el rendimiento del proceso es del 91% se calcula previamente la cantidad de cemento que se desea producir:

$$1200 \text{ t cemento (práctico)} \frac{100 \text{ t cemento (teórico)}}{91 \text{ t cemento (práctico)}} = 1318,7 \text{ t cemento (teórico)}$$

Las cantidades de óxidos contenidos en el cemento son:

$$1318,7 \text{ t cemento} \frac{40 \text{ t CaO}}{100 \text{ t cemento}} = 527,5 \text{ t CaO}$$

a) La ecuación química correspondiente a la obtención de CaO a partir de CaCO_3 es:



Relacionando CaO con CaCO_3 :

$$527,5 \text{ t CaO} \frac{10^6 \text{ g CaO}}{1 \text{ t CaO}} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \frac{1 \text{ t CaCO}_3}{10^6 \text{ g CaCO}_3} = 942,0 \text{ t CaCO}_3$$

Relacionando CaCO_3 con caliza del 83%:

$$942,0 \text{ t CaCO}_3 \frac{100 \text{ t caliza}}{83 \text{ t CaCO}_3} = \mathbf{1134,9 \text{ t caliza}}$$

b) Relacionando Al_2O_3 con bauxita del 57%:

$$527,5 \text{ t Al}_2\text{O}_3 \frac{100 \text{ t bauxita}}{57 \text{ t Al}_2\text{O}_3} = \mathbf{925,3 \text{ t bauxita}}$$

c) Relacionando cemento con CO_2 :

$$\frac{1318,7 \text{ t cemento}}{\text{día}} \frac{40 \text{ t CaO}}{100 \text{ t cemento}} \frac{10^6 \text{ g CaO}}{1 \text{ t CaO}} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaO}} = \frac{9,42 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2}{\text{día}}$$

La cantidad emitida en un año es:

$$\frac{9,42 \cdot 10^6 \text{ mol CO}_2}{\text{día}} \frac{365 \text{ día}}{\text{año}} = \frac{3,44 \cdot 10^9 \text{ mol CO}_2}{\text{año}}$$

Considerando comportamiento ideal el volumen ocupado por el CO₂ es:

$$V = \frac{3,44 \cdot 10^9 \text{ mol CO}_2}{\text{año}} \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} (273+20) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = \frac{\mathbf{8,26 \cdot 10^7 \text{ m}^3}}{\text{año}}$$

d) La ecuación química correspondiente a la absorción de CO₂ con NaOH es:



Si se parte de una disolución con una concentración de CO₂ de 2 g/L la molaridad respecto al Na₂CO₃ formado es:

$$\frac{2 \text{ g CO}_2}{\text{L disolución}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{0,045 \text{ M}}$$

La concentración de la disolución de Na₂CO₃ expresada como % en masa es:

$$\frac{2 \text{ g CO}_2}{\text{L dis}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{\text{L dis}}{10^3 \text{ mL dis}} \frac{1 \text{ mL dis}}{1 \text{ g dis}} 100 = \mathbf{0,48\%}$$

(O.Q.L. Salamanca 2008)

18. La reacción del peróxido de bario con ácido sulfúrico en condiciones adecuadas conduce a la formación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y un precipitado de sulfato de bario.

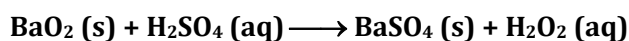
La disolución de peróxido de hidrógeno se valora con permanganato de potasio en medio sulfúrico:

a) Escribe y ajusta la ecuación química correspondiente a la obtención del peróxido de hidrógeno acuoso.

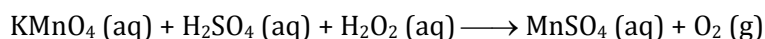
b) Escribe y ajusta la ecuación química correspondiente a la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en el proceso de valoración, sabiendo que entre los productos de la reacción se desprende oxígeno molecular (O_2) y se forma sulfato de manganeso (II).

c) Calcula el rendimiento de la reacción de obtención del agua oxigenada si se parte de 20 g de BaO_2 y el volumen de oxígeno producido en la reacción, medido en condiciones normales, es 1 L.

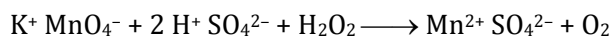
a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre BaO_2 y H_2SO_4 es:



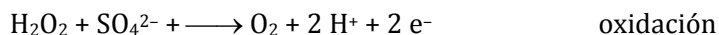
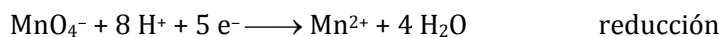
b) La ecuación inicial correspondiente a reacción de oxidación-reducción entre H_2O_2 y $KMnO_4$ en medio sulfúrico es:



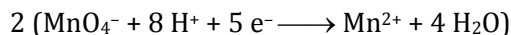
La ecuación iónica inicial es:



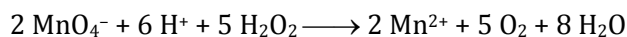
Las semirreacciones son:



Igualando los electrones intercambiados:



La ecuación iónica inicial es:



Añadiendo los iones que faltan ($2 K^+$ y $3 SO_4^{2-}$) a cada parte de la ecuación se obtiene la ecuación molecular final ajustada:



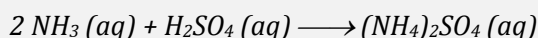
c) Relacionando BaO_2 de la primera reacción con O_2 de la segunda:

$$20 \text{ g } BaO_2 \frac{1 \text{ mol } BaO_2}{169,3 \text{ g } BaO_2} \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } BaO_2} \frac{5 \text{ mol } O_2}{5 \text{ mol } H_2O_2} \frac{22,4 \text{ L } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 2,65 \text{ L } O_2$$

Relacionando el volumen de O_2 obtenido con el que se debería de haber obtenido se calcula el rendimiento del proceso:

$$\frac{1 \text{ L } O_2 (\text{real})}{2,65 \text{ L } O_2 (\text{teórico})} 100 = 37,8\%$$

19. Una industria química utiliza 10 t/día de sulfato de amonio que prepara según la siguiente reacción:



a) Si la reacción transcurre con un 80% de rendimiento, ¿qué volumen de disolución 2 M de ácido sulfúrico será necesario utilizar diariamente?

b) En la reacción se utiliza amoníaco gaseoso que está contenido en un depósito de 10 m³ de capacidad y a una temperatura de 25°C, ¿cuál será la presión del gas dentro del recipiente si se cargan en él 100 kg de NH₃?

c) ¿A qué temperatura se tendría que abrir la válvula de seguridad del depósito, si éste soporta una presión máxima interior de 20 atm?

d) Cuando se cargó el amoníaco en el depósito, fue necesario hacer un barrido de las tuberías introduciendo en éste 0,5 kg de N₂ (gas inerte). Calcula la presión parcial del nitrógeno en el depósito y la presión total.

Dato. Constante de los gases, $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

a) Como el rendimiento del proceso es del 80%, previamente hay que calcular la cantidad de sustancia que se quiere obtener:

$$10 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{teórico})}{80 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{real})} = 12,5 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$12,5 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \frac{10^6 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1 \text{ t } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{132 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 9,47 \cdot 10^5 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

Relacionando (NH₄)₂SO₄ con H₂SO₄:

$$9,47 \cdot 10^5 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 9,47 \cdot 10^5 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Al tratarse de disolución 2 M:

$$9,47 \cdot 10^5 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ L } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 M}}{2 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 M}}{10^3 \text{ L } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 M}} = 47,35 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 M}$$

b) El número de moles de NH₃ introducidos en el depósito es:

$$100 \text{ kg } \text{NH}_3 \frac{10^3 \text{ g } \text{NH}_3}{1 \text{ kg } \text{NH}_3} \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{17 \text{ g } \text{NH}_3} = 5882 \text{ mol } \text{NH}_3$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce el NH₃ en el interior del recipiente es:

$$p = \frac{5882 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273+25) \text{ K}}{10 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 14,4 \text{ atm}$$

c) Como se trata de un recipiente de paredes rígidas el volumen es constante por lo que de acuerdo con la ley de Charles:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \text{sustituyendo} \quad \frac{14,4 \text{ atm}}{(273+25) \text{ K}} = \frac{20,0 \text{ atm}}{T_2} \quad \text{se obtiene} \quad T_2 = 414 \text{ K}$$

d) El número de moles de N₂ introducidos para limpiar el depósito es:

$$0,5 \text{ kg } \text{N}_2 \frac{10^3 \text{ g } \text{N}_2}{1 \text{ kg } \text{N}_2} \frac{1 \text{ mol } \text{N}_2}{28 \text{ g } \text{N}_2} = 17,9 \text{ mol } \text{N}_2$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce el N_2 en el interior del recipiente es:

$$p_{N_2} = \frac{17,9 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+25) \text{ K}}{10 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = \mathbf{0,044 \text{ atm}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = p_{N_2} + p_{NH_3} = 0,044 + 14,4 = \mathbf{14,444 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Salamanca 2008)

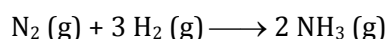
20. Se dispone de 25 L de hidrógeno medidos a 700 mmHg y 30°C y de 14 L de nitrógeno medidos a 730 mmHg y 20°C. Se hacen reaccionar ambos gases en las condiciones adecuadas.

a) Ajusta la reacción de síntesis y calcula la masa, en gramos, de amoníaco producido.

b) Si se supone que la reacción transcurre con un rendimiento del 100%, calcula la cantidad en gramos del de los reactivo/s que no han reaccionado.

Dato. Constante de los gases, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

a-b) La ecuación química ajustada correspondiente a la síntesis de NH_3 es:



Al existir inicialmente cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Considerando comportamiento ideal, el número de moles iniciales de cada reactivo es:

$$p_{H_2} = \frac{700 \text{ mmHg} \cdot 25 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+30) \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,93 \text{ mol}$$

$$p_{N_2} = \frac{730 \text{ mmHg} \cdot 14 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+20) \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,56 \text{ mol}$$

Como la relación molar:

$$\frac{0,93 \text{ mol } H_2}{0,56 \text{ mol } N_2} = 1,66 < 3$$

quiere decir que sobra N_2 , por lo que se consume todo el H_2 que es el **reactivo limitante** y determina la cantidad de NH_3 formado.

Relacionando H_2 con NH_3 :

$$0,93 \text{ mol } H_2 \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2} \frac{17 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = \mathbf{10,54 \text{ g } NH_3}$$

Relacionando H_2 con N_2 se obtiene la cantidad de éste sobrante:

$$0,93 \text{ mol } H_2 \frac{1 \text{ mol } N_2}{3 \text{ mol } H_2} = 0,31 \text{ mol } N_2$$

$$0,56 \text{ mol } N_2 \text{ (inicial)} - 0,31 \text{ mol } N_2 \text{ (reaccionado)} = 0,25 \text{ mol } N_2 \text{ (en exceso)}$$

$$0,25 \text{ mol } N_2 \frac{28 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} = \mathbf{7,0 \text{ g } N_2}$$

(O.Q.L. Salamanca 2008)

21. En un recipiente se tiene N_2O_4 a $15^\circ C$ y 1 atm de presión. En estas condiciones el N_2O_4 contiene un 52% en volumen de moléculas de NO_2 . Calcula:

- El grado de disociación de N_2O_4 .
- La constante de equilibrio K_p .
- ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, si la presión es de 3 atm?

(O.Q.L. Salamanca 2009)

22. En la industria aeronáutica se utilizan aleaciones de Al/Cu. Un proceso que permite analizar la composición de dicha aleación es por tratamiento con una disolución acuosa de ácido clorhídrico ya que el cobre no reacciona con este ácido y el aluminio reacciona en su totalidad dando tricloruro de aluminio ($AlCl_3$).

Se tratan 2,4 g de aleación Al/Cu con 25 mL de HCl del 36% y densidad $1,18 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Se supone que ha reaccionado todo el aluminio y que el HCl se encuentra en exceso. La disolución ácida resultante se valora con disolución de NaOH 2,0 M, utilizando fenolftaleína como indicador, gastándose 20,5 mL de dicha disolución.

- Escribe la reacción de neutralización y determina el número de moles de HCl en exceso.
- Escribe la reacción de la aleación con ácido clorhídrico sabiendo que se desprende hidrógeno molecular (H_2) y determina la composición centesimal de la aleación.
- Determina el volumen de hidrógeno que se desprende medido en condiciones normales.

(O.Q.L. Salamanca 2009)

23. Los iones cloruro pueden oxidarse hasta cloro por acción de diversas sustancias oxidantes como permanganato de potasio, dicromato de potasio y dióxido de manganeso en medio ácido. Partiendo de iones cloruro que se encuentran en forma de ácido clorhídrico:

- Establece las ecuaciones correspondientes a las tres reacciones, ajustadas por el método del ion-electrón.
- Calcula los litros de cloro, recogidos a $30^\circ C$ y 700 mmHg, que se obtienen cuando reaccionan, en condiciones adecuadas, 359 g de $KMnO_4$.
- Calcula la masa de cristales de sal de cloruro de cromo (III) hexahidrato que se obtendrían cuando se utilizan 100 g de $K_2Cr_2O_7$.

Dato. Constante de los gases, $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Salamanca 2009)

24. tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (supuestamente octano puro, C_8H_{18}) se usan como combustibles para automóviles.

- Establece las reacciones de combustión de ambos compuestos.
- Calcula las entalpías de combustión del etanol y la gasolina.
- Si la gasolina se está vendiendo a 0,912 €/L. ¿Cuál debería ser el precio del litro de etanol para proporcionar la misma cantidad de calor por peso?

Datos. Densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): octano = 0,7025; etanol = 0,7894.

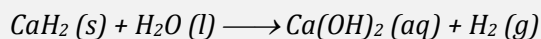
ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): octano = -249,9; etanol = -277,0; CO_2 = -393,5; H_2O = -285,8.

(O.Q.L. Salamanca 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de EXTREMADURA

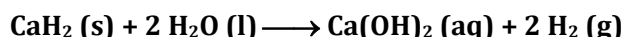
(Problemas enviados por Pedro Márquez Gallardo)

1. Un globo se llena con hidrógeno procedente de la siguiente reacción:



a) Ajuste la reacción.

La ecuación química ajustada es:



b) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio harán falta para producir 250 mL de hidrógeno, medidos en condiciones normales, para llenar el globo?

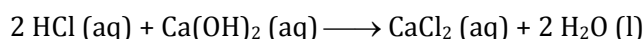
Aplicando la ecuación de estado se calcula el número de moles de gas a obtener:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,25 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 273 \text{ K}} = 0,0112 \text{ mol H}_2$$

Relacionando H₂ y CaH₂:

$$0,0112 \text{ mol H}_2 \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol H}_2} \frac{42 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2} = \mathbf{0,235 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}$$

c) ¿Qué volumen de HCl 0,1 M será necesario para que reaccione todo el hidróxido de calcio formado?

La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización del Ca(OH)₂ con HCl es:Relacionando H₂ y HCl:

$$0,0112 \text{ mol H}_2 \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol H}_2} \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2} \frac{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}}{0,1 \text{ mol HCl}} = \mathbf{0,112 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}}$$

d) ¿Qué volumen adquirirá el globo si asciende hasta la zona donde la presión es de 0,5 atm y la temperatura de -73°C?

Aplicando la ecuación de estado se calcula el volumen ocupado por los moles de gas en condiciones diferentes a las iniciales:

$$V = \frac{0,0112 \text{ mol H}_2 \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 - 73) \text{ K}}{0,5 \text{ atm}} = \mathbf{3,66 \text{ L}}$$

El descenso de la temperatura debe reducir el volumen ocupado por el gas, pero el descenso de presión hace aumentar el volumen del gas y este aumento compensa la reducción del volumen producida por el enfriamiento del gas.

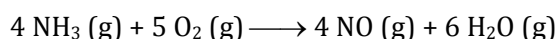
2. Dada la siguiente reacción en fase gaseosa (que es necesario ajustar):



a) Calcule el calor de reacción estándar.

Datos. Entalpías de formación estándar ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): amoníaco = -46; monóxido de nitrógeno = 90; agua = -242.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_r = [(4 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{NO})}) + (6 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})})] - [(4 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{NH}_3)})]$$

$$\Delta H^\circ_r = \left(4 \text{ mol NO} \frac{90 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \left(4 \text{ mol NH}_3 \frac{-46 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right) = -908 \text{ kJ}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ_r = -908 \text{ kJ}$.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2 , un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

b) Calcule el calor absorbido o desprendido (especifique) cuando se mezclan 5 g de amoníaco con 5 g de oxígeno.

Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante:

$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 0,16 \text{ mol O}_2 \\ 5 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0,29 \text{ mol NH}_3 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{0,16 \text{ mol O}_2}{0,29 \text{ mol NH}_3} < \frac{5}{4}$$

Como se observa, la relación molar entre O_2 y NH_3 es menor que $5/4$, lo cual quiere decir que sobra NH_3 , por lo que se gasta todo el O_2 . Éste es el **reactivo limitante**, que determina la cantidad de calor desprendido.

$$5 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \frac{-908 \text{ kJ}}{5 \text{ mol O}_2} = -28,4 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Extremadura 1998)

3. a) ¿Cuál de los siguientes símbolos proporciona más información acerca del átomo: ^{23}Na o $_{11}\text{Na}$? ¿Por qué?
b) Indique los números cuánticos que definen el orbital que ocupa el electrón diferencial del $_{33}\text{As}$.
c) Si el átomo de $_{33}\text{As}$ gana tres electrones, ¿cuál será la configuración electrónica del ion resultante?
d) Indique cuántos enlaces σ y π tiene la molécula de 2-butino. ¿De qué tipo son los enlaces σ ?
e) Dados los átomos $X = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ e $Y = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, justifique qué tipo de compuesto formarán al unirse e indique alguna de las propiedades del mismo.

(O.Q.L. Extremadura 1998)

4. Se tienen dos disoluciones acuosas de ácido clorhídrico, una del 36% en masa y $\rho = 1,1791 \text{ g/cm}^3$ y otra del 5% en masa y $\rho = 1,0228 \text{ g/cm}^3$. Calcule el volumen que debe tomarse de cada una de ellas para preparar 500 cm^3 de una disolución del 15% en masa con una $\rho = 1,0726 \text{ g/cm}^3$. Resuelva el problema suponiendo que los volúmenes son aditivos y suponiendo que no lo son.

(O.Q.L. Extremadura 1998)

5. Se dispone de $12,80 \text{ g}$ de un óxido de hierro que por un proceso de reducción originan $7,66 \text{ g}$ de hierro. El rendimiento de este proceso ha sido del 85,58%.
a) Determine la fórmula del óxido de hierro.
b) Nombre le óxido obtenido de dos formas (dos nomenclaturas).
c) Indique las valencias iónicas del hierro y del oxígeno en este óxido.
d) Escriba las configuraciones electrónicas de los iones resultantes del apartado c.

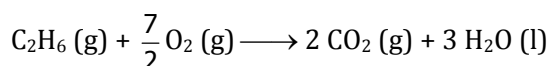
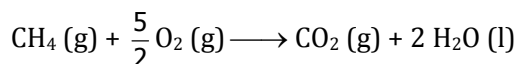
(O.Q.L. Extremadura 1999)

6. El ácido nítrico concentrado reacciona con el cobre para formar nitrato de cobre (II), dióxido de nitrógeno y agua.
a) Escriba la reacción ajustada.
b) ¿Cuántos mL de HNO_3 del 95% de pureza y densidad $1,5 \text{ g/cm}^3$ se necesitan para hacer reaccionar totalmente $3,4 \text{ g}$ de cobre?
c) ¿Qué volumen de NO_2 se formará medido a 29°C y 748 mmHg de presión?
Dato: Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Extremadura 1999)

7. En un recipiente cerrado existe una mezcla de metano y etano. Se quema esta mezcla de gases con exceso de oxígeno recogiéndose 3,070 gramos de dióxido de carbono y 1,931 gramos de agua. Determine la relación entre la presión parcial ejercida por el metano y la ejercida por el etano.

Las ecuaciones químicas correspondientes a la combustión de ambos hidrocarburos es:



Llamando x e y a los moles de CH_4 y C_2H_6 , respectivamente, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mol CH}_4 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} + y \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{2 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 3,070 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \quad (\text{ecu. 1})$$

$$x \text{ mol CH}_4 \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CH}_4} + y \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 1,931 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \quad (\text{ecu. 2})$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_4$$

$$y = 3,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol C}_2\text{H}_6$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, la presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa se calcula mediante la expresión:

$$p_i = p \cdot y_i$$

Las presiones parciales de ambos gases son:

$$p_{\text{CH}_4} = p \frac{5,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{5,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} + 3,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 0,14 p (\text{atm})$$

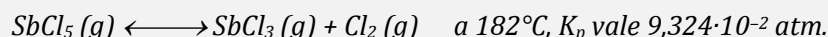
$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = p \frac{3,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{5,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} + 3,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 0,86 p (\text{atm})$$

La relación entre las presiones del CH_4 y C_2H_6 es:

$$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{0,14 p}{0,86 p} = \mathbf{0,16}$$

(O.Q.L. Extremadura 1999)

8. Para la reacción:



En un recipiente de 0,4 litros se introducen 0,20 moles de SbCl_5 y su temperatura se eleva a 182°C hasta que se establece el equilibrio. Una vez establecido éste, calcule:

a) La concentración de las especies presentes.

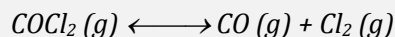
b) La presión de la mezcla gaseosa.

(O.Q.L. Extremadura 1999)

9. Al preparar un ácido clorhídrico 1,0 molar ha resultado algo diluido, pues es tan sólo 0,91 M. Calcule el volumen de ácido clorhídrico concentrado del 32,20% en peso de HCl y densidad igual a 1,16 g/cm³ que hay que añadir a un litro de aquel ácido para que resulte exactamente 1,0 M. Suponga que no hay contracción de volumen al mezclar los dos ácidos.

(O.Q.L. Extremadura 2000) (O.Q.L. Com. Valenciana 1998) (Este problema aparece resuelto en O.Q.L. Baleares 2001)

10. Se considera el equilibrio:



Un recipiente de un litro de capacidad contiene inicialmente un mol de fosgeno (COCl₂) en equilibrio con un mol de monóxido de carbono y 0,25 moles de dicloro, a una temperatura T. Se desea doblar el número de moles de CO añadiendo fosgeno ¿Cuánto COCl₂ debería añadirse si la temperatura se mantiene constante?

(O.Q.L. Extremadura 2000)

11. Un depósito de 700 dm³, que se encuentra a una temperatura de 15°C, está lleno de un gas cuya composición es 70% de propano y 30% de butano en peso. La presión inicial en el depósito es 250 atm. El gas alimenta a un quemador donde se consume a razón de 30,2 L/min, medido a 25°C y 1 atm. El sistema de control del quemador lanza una señal de aviso cuando la presión en el depósito es inferior a 12 atm.

a) ¿Cuánto tiempo cabe esperar que tarde en producirse el aviso?

b) ¿Qué caudal de aire, expresado en L/min, es necesario para quemar el gas? Condiciones, 25°C y 1 atm.

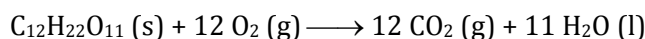
Datos. Constante de los gases = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹; Composición volumétrica del aire: 21 % de oxígeno y 79 % de otros gases inertes a efectos de la combustión.

(O.Q.L. Extremadura 2000)

12. Un ciclista consume, durante las carreras, 40 kJ/min de energía por encima de sus necesidades normales. Calcule el volumen de una bebida energética, que contiene una fracción molar de sacarosa 0,02 y tiene una densidad 1,35 g/cm³, que ha de tomar para compensar las necesidades extra de energía al disputar una etapa de 6 horas.

Datos. Fórmula de la sacarosa: C₁₂H₂₂O₁₁; ΔH_f^o(CO₂) = -393,5 kJ/mol; ΔH_f^o(H₂O) = -285,8 kJ/mol; ΔH_f^o(C₁₂H₂₂O₁₁) = -2225 kJ/mol.

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum (n_i \Delta H^{\circ}_i)_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^{\circ}_i)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^{\circ}_c = [(12 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)) + (11 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}))] - [(1 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}))]$$

$$\Delta H^{\circ}_c = \left(12 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 11 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \left(1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{-2225 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right)$$

Se obtiene, ΔH_c^o = **-5640,8 kJ**.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O₂, un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

Relacionando el consumo energético de la carrera con la entalpía de reacción:

$$6 \text{ h} \frac{-40 \text{ kJ}}{\text{min}} \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \frac{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{-2225 \text{ kJ}} = 2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

Para relacionar el número de moles de soluto con el volumen de disolución es preciso saber el volumen que ocupa una cierta masa de disolución.

Una disolución de C₁₂H₂₂O₁₁ cuya fracción molar de soluto es 0,02:

$$\frac{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 0,98 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

contiene 0,02 moles de C₁₂H₂₂O₁₁ y (1 - 0,02) moles de H₂O.

$$\left. \begin{array}{l} 0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{342 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 6,84 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \\ 0,98 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 17,64 \text{ g H}_2\text{O} \end{array} \right\} \rightarrow (6,84 + 17,64) \text{ g} \frac{1 \text{ mL}}{1,35 \text{ g}} = 18,1 \text{ mL}$$

Relacionando moles de C₁₂H₂₂O₁₁ y volumen de disolución se obtiene:

$$\frac{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{18,1 \text{ mL disolución}}$$

El volumen de bebida energética que se necesita para la carrera es:

$$2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{18,1 \text{ mL disolución}}{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \mathbf{2315 \text{ mL disolución}}$$

(O.Q.L. Extremadura 2000)

13. A diferencia del agua, que reacciona violentamente con los metales alcalinos, el amoníaco líquido se combina con ellos formando disoluciones de intenso color azul. Suponiendo que tiene 1707 g de una disolución de sodio en amoníaco líquido, siendo la fracción molar del metal 0,0937, ¿cuántos gramos de amoníaco debería evaporar si necesita que la fracción molar aumente a 0,1325?

(O.Q.L. Extremadura 2001) (O.Q. Castilla y León 2001)

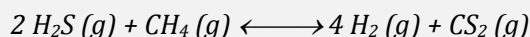
14. Una muestra de 30,0 g de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se quema en exceso de oxígeno y se producen 66,0 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.
a) Calcule el número de moléculas de cada uno de los compuestos que se forman.
b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si su masa molecular es 100?

(O.Q.L. Extremadura 2001) (Este problema aparece resuelto en el apartado b del problema 8 O.Q.N. Ciudad Real 2007)

15. La concentración una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se expresa usualmente de la forma "agua oxigenada de x volúmenes". Esto quiere decir que una determinada cantidad de disolución puede producir x veces su volumen de oxígeno gaseoso en C.N. El oxígeno proviene de la disociación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.
a) ¿Cuál es la molaridad en H_2O_2 de un agua oxigenada de 8 volúmenes?
b) Proponga una estructura molecular para el H_2O_2 , justificando su geometría en función de la naturaleza de sus enlaces.

(O.Q.L. Extremadura 2001)

16. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 milimoles de H_2S y 5,48 milimoles de CH_4 , junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a $700^\circ C$ y 762 mm Hg:



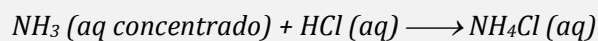
La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa es despreciable. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 milimoles de CS_2 .

Calcule las constantes K_p , K_c y K_x a $700^\circ C$.

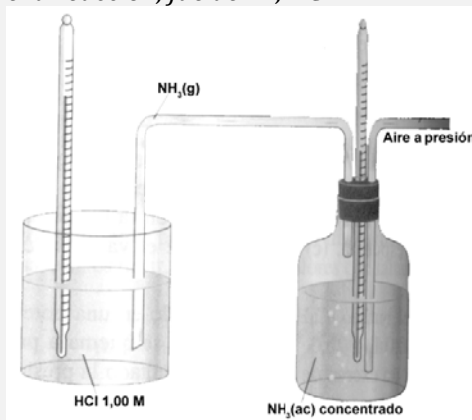
Dato. Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Extremadura 2001) (Este problema aparece resuelto en el apartado a del problema 7 O.Q.N. Ciudad Real 2007)

17. En una experiencia encaminada a demostrar la ley de Hess se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción:



En primer lugar se añadieron en un calorímetro 8 mL de NH_3 (aq) concentrado a 100 mL de HCl 1,00 M (hay un ligero exceso de amoníaco). Los reactivos estaban inicialmente a $23,8^\circ\text{C}$ y la temperatura final, después de la reacción, fue de $35,8^\circ\text{C}$.



En el segundo procedimiento, que se muestra parcialmente en la figura, se burbujeó aire a través de 100 mL de NH_3 (aq concentrado) para desplazar el NH_3 (g). Éste se hizo burbujear en 100 mL de HCl (aq) 1,00 M. La temperatura del amoníaco concentrado descendió de $19,3^\circ\text{C}$ a $13,2^\circ\text{C}$. Al mismo tiempo, la temperatura del HCl (aq) 1,00 M se elevó de $23,8^\circ\text{C}$ a $42,9^\circ\text{C}$ cuando finalizó la reacción con el NH_3 (g).

(Suponga que todas las disoluciones tienen $\rho = 1\text{g/L}$ y un calor específico de $4,18\text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

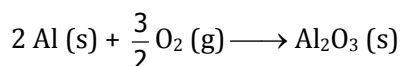
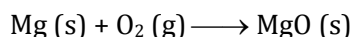
a) Escriba las dos ecuaciones y calcule los valores de ΔH para los dos procesos del segundo procedimiento.

b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental, ΔH para la reacción neta tiene el mismo valor en las dos experiencias, confirmándose con ello la ley de Hess.

(O.Q.L. Extremadura 2003)

18. Al hacer reaccionar con oxígeno 5,408 g de una aleación de Mg y Al, se obtiene como residuo una mezcla de los óxidos de ambos metales que pesa 9,524 g. Determinar el porcentaje en peso del Mg en la aleación.

Las ecuaciones químicas correspondientes a la oxidación de ambos metales es:



Llamando x e y a los moles de Mg y Al, respectivamente, se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$x \text{ mol Mg} \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} + y \text{ mol Al} \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 5,408 \text{ g aleación} \quad (\text{ecu. 1})$$

$$x \text{ mol Mg} \frac{1 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol Mg}} \frac{40,3 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol MgO}} + y \text{ mol Al} \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 9,524 \text{ g óxidos} \quad (\text{ecu. 2})$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$x = 0,1234 \text{ mol Mg}$$

$$y = 0,0892 \text{ mol Al}$$

La masa de Mg en la mezcla es:

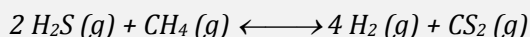
$$0,1234 \text{ mol Mg} \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 2,999 \text{ g Mg}$$

El porcentaje de Mg en la mezcla es:

$$\frac{2,999 \text{ g Mg}}{5,408 \text{ g aleación}} 100 = 55,4\% \text{ Mg}$$

(O.Q.L. Extremadura 2003)

19. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 milimoles de H_2S y 5,48 milimoles de CH_4 , junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700°C y 762 mm Hg:



La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 milimoles de CS_2 .

a) Calcule las constantes K_p , K_c y K_x a 700°C .

b) Explique como afectaría al equilibrio:

b1) Un aumento de la presión total.

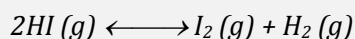
b2) Una disminución de la concentración de CH_4 .

b3) Un aumento de la temperatura si, a 700°C , el proceso es exotérmico.

Dato. Constante de los gases = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(O.Q.L. Extremadura 2003) (Este problema aparece resuelto en los apartados a-c del prob. 7 O.Q.N. Ciudad Real 2007)

20. Calcule el grado de disociación del yoduro de hidrógeno a 400°C, según la reacción:



si la constante de equilibrio K_p , a esa temperatura, vale 64.

(O.Q.L. Extremadura 2005)

21. Un gas de combustión tiene la siguiente composición en volumen:

Nitrógeno	79,2 %
Oxígeno	7,2 %
Dióxido de carbono	13,6 %

Un mol de este gas se pasa a un evaporador, que se encuentra a una temperatura de 200°C y a una presión de 743 mmHg, en el que incorpora agua y sale del evaporador a una temperatura de 85°C y a una presión de 740 mmHg, con la siguiente composición en volumen:

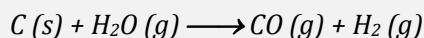
Nitrógeno	48,3 %
Oxígeno	4,4 %
Dióxido de carbono	8,3 %
Agua	39,0 %

Calcule:

- El volumen de gas que sale del evaporador por cada 100 litros de gas que entra.
- El peso de agua evaporada por cada 100 litros de gas que entra.

(O.Q.L. Extremadura 2005)

22. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H₂), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la entalpía estándar de esta reacción? Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.

Datos termodinámicos a 298 K:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
C (s)	0	43,5
H ₂ O (g)	-241,6	188,7
CO ₂ (g)	-393,7	213,6
CO (g)	-110,5	197,5
H ₂ O (l)	-285,8	69,91
H ₂ (g)	0	130,6

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_{i, \text{productos}}) - \sum (n_i \Delta H^\circ_{i, \text{reactivos}})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_r = (1 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{CO})}) - (1 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})})$$

$$\Delta H^\circ_r = \left(1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right) - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) = \mathbf{131,6 \text{ kJ}}$$

No se tienen en cuenta las entalpías de formación del C y H₂, elementos en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, son cero.

Se obtiene, $\Delta H^\circ_r = \mathbf{131,6 \text{ kJ}}$. De acuerdo con el signo positivo de ΔH se trata de un **proceso endotérmico** en el que se absorbe calor.

b) Determine el cambio de entropía y el valor de la energía Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explique si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.

De acuerdo con el concepto de entropía de reacción:

$$\Delta S^\circ_r = \sum (n_i S^\circ_{i, \text{productos}}) - \sum (n_i S^\circ_{i, \text{reactivos}})$$

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ_r = (1 \cdot S^\circ_{(\text{CO})} + 1 \cdot S^\circ_{(\text{H}_2)}) - (1 \cdot S^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} + 1 \cdot S^\circ_{(\text{C})})$$

$$\Delta S^\circ_r = \left(1 \text{ mol CO} \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}} + 1 \text{ mol H}_2 \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2} \right) - \left(1 \text{ mol C} \frac{43,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} \right)$$

Se obtiene, $\Delta S^\circ_r = \mathbf{95,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$. De acuerdo con el signo positivo de ΔS se trata de un **proceso en el que aumenta el desorden**.

El valor de la energía libre de Gibbs del proceso se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

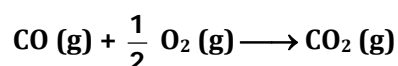
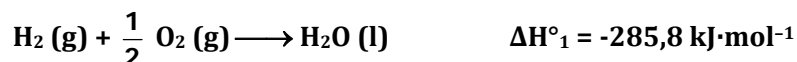
Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ_r = 131,1 \text{ kJ} - \left(95,9 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 102,5 \text{ kJ}$$

Se obtiene, $\Delta G^\circ_r = 102,5 \text{ kJ}$. De acuerdo con el signo positivo de ΔG se trata de un **proceso no espontáneo** a 298 K.

c) *Escriba las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcule la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H₂, para dar CO₂ y agua líquida.*

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de los gases que forman el gas de agua son:



La entalpía de esta reacción es:

$$\Delta H^\circ_2 = \left(1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,7 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) - \left(1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ_2 = -283,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La cantidad de calor que se desprende al quemar un gas de agua que contiene 1 mol de H₂ y 1 mol de CO es:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol H}_2 \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2} = -285,8 \text{ kJ} \\ 1 \text{ mol CO} \frac{-283,2 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} = -283,2 \text{ kJ} \end{array} \right\} \rightarrow Q = (-285,8 \text{ kJ}) + (-283,2 \text{ kJ}) = -569 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Extremadura 2005)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de CANARIAS

(Problemas enviados por Juan Antonio Domínguez Silva)

1. La solubilidad del hidróxido de magnesio en agua pura es 0,6 mg en 50 mL. Calcula su solubilidad en una disolución de hidróxido de sodio de pH = 12.
Comenta los resultados obtenidos con argumentación teórica.

(O.Q.L. Canarias 1992)

2. En un recipiente de 2,5 L se introducen 12 g de flúor y 23 g de tetrafluoruro de azufre, ambos gaseosos. Al calentar hasta 150°C se obtiene hexafluoruro de azufre gaseoso. A esta temperatura la constante $K_c = 23$. Calcula:

a) Los gramos de las tres especies presentes en el equilibrio.

b) El valor de las constantes K_p y K_x a la misma temperatura.

Si la reacción anterior es endotérmica:

c) Cómo cambian las constantes al variar la temperatura.

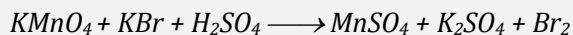
d) Si al sistema anterior en el equilibrio se le añaden 2 g de hexafluoruro de azufre, ¿cuáles serán las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio?

(O.Q.L. Canarias 1992)

3. Una disolución de sulfato de amonio tiene pH = 4. Calcula la concentración de la especie presentes en la disolución sabiendo que la constante de ionización del amoníaco es $1,7 \cdot 10^{-5}$.

(O.Q.L. Canarias 1992)

4. Dada la reacción:



A partir de 250 mL de una disolución de KBr 0,100 M, de 0,850 g de KMnO_4 y exceso de H_2SO_4 , ¿qué masa de Br_2 se obtendría si el rendimiento de la reacción es del 38,0%?

(O.Q.L. Canarias 1995)

5. En un recipiente de 1 L, en el que se ha hecho vacío, se introducen 0,013 moles de PCl_5 gaseoso y se calienta a 250°C. A esa temperatura se produce la descomposición en PCl_3 y Cl_2 gaseosos y cuando se alcanza equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 1 atm. Calcula:

a) La presión parcial del Cl_2 .

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

(O.Q.L. Canarias 1995)

6. Sabiendo que el potencial de reducción estándar, E° , del par Ni^{2+}/Ni es $-0,250\text{ V}$ y que el del par Zn^{2+}/Zn es $-0,673\text{ V}$, indica, justificando la respuesta:

- Cuál sería la reacción espontánea en una pila formada por ambos electrodos.
- El sentido en el que circulan los electrones.
- Cuál es el polo positivo.
- La especie que se oxida y la que se reduce.

(O.Q.L. Canarias 1995)

7. Si se mezclan $25,0\text{ mL}$ de disolución de NaCl $1,20 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, con $50,0\text{ mL}$ de disolución de Ag_2SO_4 $1,00 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, ¿precipitará AgCl ? ¿Cuáles serán las concentraciones de Ag^+ y Cl^- en disolución?

Dato. $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,70 \cdot 10^{-10}$.

(O.Q.L. Canarias 1995)

8. El bromuro de amonio es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico dando amoníaco y bromuro de hidrógeno gaseosos. En un recipiente en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior, explica si la presión del HBr (g) y la cantidad de NH_4Br (s) aumenta, disminuye o no se modifica si:

- Se introduce NH_3 (g) en el recipiente.
- Se duplica el volumen del recipiente.

Deduce si el valor de la constante de equilibrio a 400°C será mayor, igual o menor que a 25°C .

(O.Q.L. Canarias 1995)

9. De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted, completa los siguientes equilibrios, de tal forma que el primer miembro de la ecuación sea siempre un ácido:

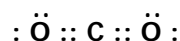
- $\text{NH}_4^+ + \dots \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \dots$
- $\text{HSO}_4^- + \dots \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \dots$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \dots$

(O.Q.L. Canarias 1995)

10. Escribe las estructuras de Lewis de las moléculas de CO_2 y H_2O . ¿Serán compuestos polares?

Especie química: CO_2

▪ Estructura de Lewis



▪ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el CO_2 es una molécula del tipo AX_2 , con número estérico 2, a la que corresponde una distribución lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares de electrones solitarios sobre el carbono, coinciden la distribución y forma de la molécula, por lo tanto ésta presenta una geometría molecular **lineal** con ángulos de enlace de 180° .

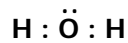
▪ Polaridad

Al ser el oxígeno más electronegativo ($\chi = 3,44$) que el carbono ($\chi = 2,55$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia los átomos de oxígeno, $\text{C} \rightarrow \text{O}$. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es lineal, la resultante de ambos es nula, por tanto, la especie es **no polar**.



Especie química: H_2O

▪ Estructura de Lewis

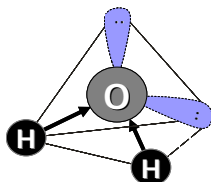


▪ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_2O es una molécula del tipo AX_2E_2 , con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el átomo de oxígeno, la geometría molecular es **angular**, con un ángulo de enlace menor que el de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la gran repulsión que provocan los dos pares solitarios. Según la bibliografía, el ángulo de enlace es de $104,5^\circ$.

▪ Polaridad

Al ser el oxígeno más electronegativo ($\chi = 3,44$) que el hidrógeno ($\chi = 2,20$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno, $\text{H} \rightarrow \text{O}$. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es angular, la resultante de éstos no es nula, por lo tanto, la molécula es **polar** (según la bibliografía, $\mu = 1,85 \text{ D}$).

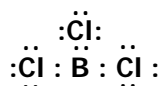


(O.Q.L. Canarias 1996)

11. Explica la geometría molecular del tricloruro de boro, etano y etino.

Especie química: BCl₃

■ Estructura de Lewis



La sustancia no cumple la regla del octeto y presenta tres enlaces Cl-B. Sobre el átomo central hay tres pares de electrones enlazantes y sobre cada uno de los átomos de cloro hay un par de electrones enlazante y tres pares de electrones no enlazantes.

■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BCl₃ es una especie del tipo AX₃ con número estérico 3, a la que corresponde una distribución triangular de los ligandos y pares no enlazantes alrededor del átomo central. Como no existen pares de electrones no enlazantes sobre el átomo de boro, coinciden la distribución y la geometría molecular, que es **triangular** con ángulos de enlace de 120°.

(O.Q.L. Canarias 1996)

12. Una gota de ácido sulfúrico ocupa un volumen de 0,025 mL. Si la densidad del mismo es 1,981 g·mL⁻¹, calcule el número de moléculas de ácido sulfúrico que hay en la gota y el número de átomos de oxígeno presentes en la misma.
¿Cuánto pesa una molécula de ácido sulfúrico?

Dato. Número de Avogadro, L = 6,022·10²³ mol⁻¹.

El número de moles de H₂SO₄ contenidos en una gota es:

$$1 \text{ gota H}_2\text{SO}_4 \frac{0,025 \text{ mL H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ gota H}_2\text{SO}_4} \frac{1,981 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

El número de moléculas de H₂SO₄ y de átomos de O contenidos en una gota es:

$$5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 3,04 \cdot 10^{20} \text{ moléculas H}_2\text{SO}_4$$

$$3,04 \cdot 10^{20} \text{ moléculas H}_2\text{SO}_4 \frac{4 \text{ átomos O}}{1 \text{ molécula H}_2\text{SO}_4} = 1,22 \cdot 10^{21} \text{ átomos O}$$

La masa de una molécula de H₂SO₄ es:

$$\frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas H}_2\text{SO}_4} = 1,63 \cdot 10^{-22} \frac{\text{g}}{\text{molécula H}_2\text{SO}_4}$$

(O.Q.L. Canarias 1996)

13. Se somete a electrólisis ZnCl_2 fundido haciendo pasar una corriente de 3 A durante cierto tiempo, hasta que se depositan 24,5 g de Zn metálico.

a) Indica las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.

b) Calcula el tiempo necesario para realizar el proceso.

c) Determina el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido en condiciones normales.

Dato. Constante de Faraday, $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Canarias 1996)

14. El producto de solubilidad del cloruro de plomo (II) en agua pura a 25°C es $1,7\cdot 10^{-5}$. Calcula:

a) La solubilidad, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, del cloruro de plomo (II) en agua pura a 25°C .

b) Los gramos de cloruro de sodio que hay que añadir a 100 mL de disolución 0,01 M de acetato de plomo (II) para iniciar la precipitación de cloruro de plomo (II).

(O.Q.L. Canarias 1996)

15. La combustión de C_2H_6 produce H_2O y CO_2 . Se colocan en un recipiente de 5 L, un litro de etano, medido a 25°C y 745 torr, y 6 g de O_2 gaseoso. La combustión se inicia mediante una chispa eléctrica. ¿Cuál será la presión en el interior del recipiente una vez que se enfría a 150°C ?

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

(O.Q.L. Canarias 1996)

16. Se preparó una mezcla para la combustión de SO_2 abriendo una llave que conectaba dos cámaras separadas, una con un volumen de 2,125 L de SO_2 a una presión de 0,750 atm y la otra, con un volumen de 1,500 L y llena de O_2 a 0,500 atm. Los dos gases se encuentran a una temperatura de 80°C .

a) Calcula la fracción molar del SO_2 en la mezcla y la presión ejercida por ésta.

b) Si la mezcla se pasa sobre un catalizador para la formación de SO_3 y posteriormente vuelve a los dos recipientes originales conectados, calcula las fracciones molares y la presión total en la mezcla resultante. Suponer que la conversión del SO_2 es total considerando la cantidad de O_2 con la que se cuenta.

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

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles gas contenido en cada cámara es:

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{0,75 \text{ atm} \cdot 2,125 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 80) \text{ K}} = 0,055 \text{ mol SO}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 1,500 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 80) \text{ K}} = 0,026 \text{ mol O}_2$$

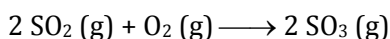
La fracción molar de SO_2 es:

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{0,055 \text{ mol SO}_2}{0,055 \text{ mol SO}_2 + 0,026 \text{ mol O}_2} = \mathbf{0,679}$$

La presión total de la mezcla al conectar ambas cámaras es:

$$p_t = \frac{(0,055 + 0,026) \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (273 + 80) \text{ K}}{(2,125 + 1,500) \text{ L}} = \mathbf{0,65 \text{ atm}}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre ambos gases es:



Al existir moles de ambas sustancias es preciso determinar cuál de ellas es el limitante:

$$\frac{0,055 \text{ mol SO}_2}{0,026 \text{ mol O}_2} > 2$$

Como la reacción estequiométrica es > 2 quiere decir que sobra SO_2 y se gasta todo el O_2 que es el **limitante** de la reacción que determina la cantidad de SO_3 formado.

Relacionando el limitante con O_2 y SO_3 :

$$0,026 \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0,052 \text{ mol SO}_2 (\text{consumido})$$

$$0,055 \text{ mol SO}_2 (\text{inicial}) - 0,052 \text{ mol SO}_2 (\text{consumido}) = 0,003 \text{ mol SO}_2 (\text{sobrante})$$

$$0,026 \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol SO}_3}{1 \text{ mol O}_2} = 0,052 \text{ mol SO}_3 (\text{formado})$$

Las fracciones molares de los gases después de la reacción son:

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{0,003 \text{ mol SO}_2}{0,003 \text{ mol SO}_2 + 0,052 \text{ mol SO}_3} = \mathbf{0,055}$$

$$y_{\text{SO}_3} = \frac{0,052 \text{ mol SO}_3}{0,003 \text{ mol SO}_2 + 0,052 \text{ mol SO}_3} = \mathbf{0,945}$$

La presión total de la mezcla gaseosa final es:

$$p_t = \frac{(0,003 + 0,052) \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 80) \text{K}}{(2,125 + 1,500) \text{L}} = \mathbf{0,44 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Canarias 1997)

17. Una muestra granulada de una aleación para aviones (Al, Mg y Cu) que pesa 8,72 g se trató inicialmente con un álcali para disolver el aluminio, y después con HCl muy diluido para disolver el magnesio dejando un residuo de cobre. El residuo después de hervirlo con álcali pesó 2,10 g, y el residuo insoluble en ácido a partir del anterior pesó 0,69 g. Determina la composición de la aleación.

(O.Q.L. Canarias 1997)

18. En un matraz de 1 L de capacidad se introducen 6 g de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250°C. El PCl₅ pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente en PCl₃ y Cl₂ y cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 2,078 atm. Calcula el grado de disociación del PCl₅ y el valor de la constante K_p a dicha temperatura. Para dicha descomposición ΔH = 87,9 kJ. ¿Cómo se espera que sea la disociación a 480 K, mayor o menor?

Explique el efecto sobre la distribución de especies en el equilibrio si:

- a) Se aumenta la presión.
- b) Se aumenta la concentración de cloro.
- c) Existe una mayor concentración de pentacloruro de fósforo.
- d) Existe la presencia de un catalizador.

(O.Q.L. Canarias 1997)

19. Al preparar una disolución de ácido clorhídrico 1 M ha resultado algo diluido, pues sólo es 0,932 M. Calcula el volumen de ácido clorhídrico de riqueza 32,14% en masa y densidad 1,16 g/mL que es necesario añadir a 1 L de la disolución original para que resulte exactamente 1 M.

Suponer que no hay contracción de volumen al mezclar los dos ácidos.

(O.Q.L. Canarias 1997) (Este problema aparece resuelto en O.Q.L. Baleares 2001)

20. El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En la catálisis, el monóxido de carbono ($\Delta H_f^\circ = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G_f^\circ = -137,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono ($\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G_f^\circ = -394,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Determina si:

a) La reacción es espontánea a 25°C.

b) La reacción es endotérmica.

c) El valor de ΔS° para la reacción indicando si la entropía del sistema aumenta o disminuye.

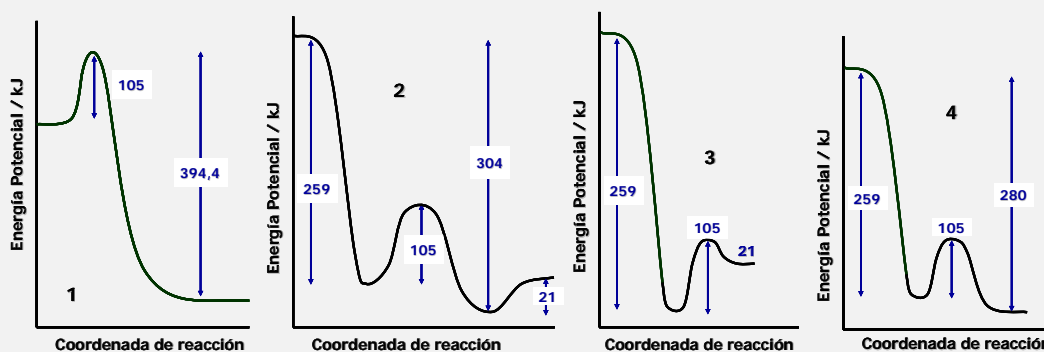
La reacción catalítica total es simple pero el mecanismo de reacción en fase homogénea es complicado y con un gran número de pasos de reacción que son:

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de O_2 ($\Delta H = 259 \text{ kJ/mol}$ de $\text{CO} + \text{O}$)

2) Energía de activación (105 kJ/mol de $\text{CO} + \text{O}$)

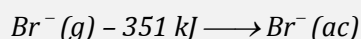
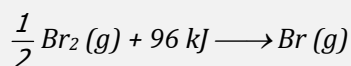
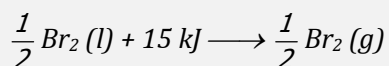
3) Formación/desorción de CO_2 ($\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$ de CO_2)

Esta reacción de la oxidación de CO a CO_2 catalizada por Pt se puede representar en un diagrama de energía. Justifica a cuál de los representados en la figura correspondería la respuesta correcta.

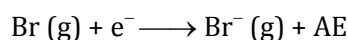


(O.Q.L. Canarias 1997)

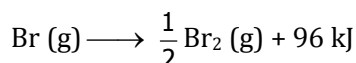
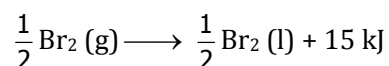
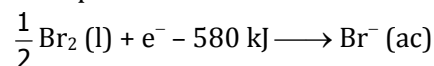
21. ¿Podría calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las siguientes ecuaciones? Justifique la respuesta que obtenga interpretando cada una de las ecuaciones:



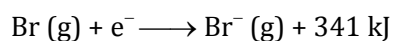
La afinidad electrónica de un elemento se define como "la energía que desprende un átomo cuando capta un electrón". Aplicado al bromo, es la energía asociada al siguiente proceso:



De acuerdo con la ley de Hess sí que se puede calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las ecuaciones químicas propuestas que se pueden reescribir para obtener la ecuación química problema:



Sumando las ecuaciones químicas anteriores se obtiene:



La afinidad electrónica del bromo es, **AE = -341 kJ·mol⁻¹**.

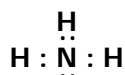
(O.Q.L. Canarias 1998)

22. a) Describa las formas resonantes para la molécula de HNO_3 .

b) El NH_3 y el BF_3 son dos compuestos del tipo AX_3 , sin embargo, el primero tiene un momento dipolar de $4,97 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, mientras que el del segundo es cero. ¿Cómo se interpreta estos datos?

Especie química: NH_3

■ Estructura de Lewis

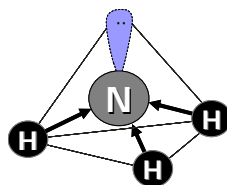


■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una especie del tipo AX_3E con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existe un par de electrones solitario sobre el nitrógeno, la geometría molecular es de **pirámide triangular**, con ángulos de enlace menores que los de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión que ejerce el par solitario. Según la bibliografía, los ángulos de enlace son de 107° .

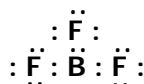
■ Polaridad

Al ser el nitrógeno más electronegativo ($\chi = 3,04$) que el hidrógeno ($\chi = 2,20$), la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el nitrógeno, $\text{H} \rightarrow \text{N}$. Como los tres vectores momento dipolar son iguales y la geometría es de pirámide triangular, la resultante de éstos es distinta de cero, por tanto, la molécula es **polar** (según la bibliografía, $\mu = 1,47 \text{ D}$).



Especie química: BF_3

■ Estructura de Lewis

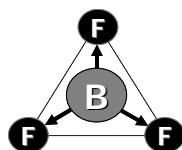


■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BF_3 es una molécula del tipo AX_3 , con número estérico 3, a la que corresponde una distribución triangular de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como no existen pares de electrones solitarios sobre el boro, la geometría molecular también es **triangular**, con ángulos de enlace de 120° .

■ Polaridad

Al ser el flúor más electronegativo ($\chi = 3,98$) que el boro ($\chi = 2,04$), la molécula presenta tres dipolos dirigidos hacia el flúor, $\text{B} \rightarrow \text{F}$. Como los tres vectores momento dipolar son iguales y la geometría es triangular, la resultante de éstos es nula y la molécula es **no polar**.

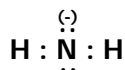


c) Ordene las siguientes especies por orden creciente de ángulo de enlace:



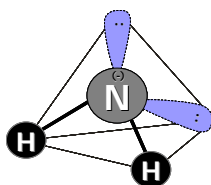
Especie química: NH_2^-

■ Estructura de Lewis



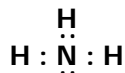
■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_2^- es una especie del tipo AX_2E_2 con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el nitrógeno, la geometría molecular es **angular** con un ángulo de enlace menor que el de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión que producen los dos pares solitarios.



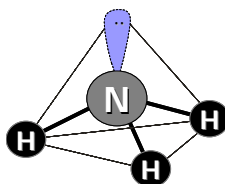
Especie química: NH_3

■ Estructura de Lewis

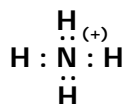


■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_3 es una especie del tipo AX_3E con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existe un par de electrones solitario sobre el nitrógeno, la geometría molecular es de **pirámide triangular** con ángulos de enlace menores que los de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión provocada por el par solitario. Según la bibliografía, el ángulo de enlace es de 107° .



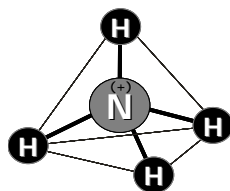
■ Estructura de Lewis



■ Geometría

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el NH_4^+ es una especie del tipo AX_4 con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares de electrones solitarios sobre el

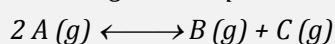
nitrógeno, coinciden la distribución y forma del ion, por lo tanto éste presenta una geometría molecular **tetraédrica**, con ángulos de enlace de $109,5^\circ$.



El orden creciente de ángulos de enlace es $\text{NH}_2^- < \text{NH}_3 < \text{NH}_4^+$.

(O.Q.L. Canarias 1998)

23. Con respecto al siguiente equilibrio en fase gaseosa:



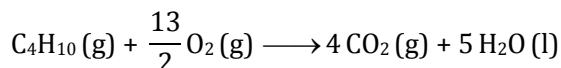
Comente las siguientes afirmaciones indicando de forma razonada si te parecen correctas o corrigiéndolas en su caso:

- El número de moles de C se incrementa disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.
- El número de moles de B se incrementa si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.
- El número de moles de B y C se incrementa si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador.

(O.Q.L. Canarias 1998)

24. Las variaciones de entalpías normales de formación del butano, dióxido de carbono y agua líquida son: $-126,1$; $-393,7$ y $-285,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula la variación de entalpía en la reacción de combustión total de 3 kg de butano.

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10} , es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [5 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 4 \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^\circ] = \\ &= \left[5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,9 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 4 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,7 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \frac{-126,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_c^\circ = -2878,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2 , un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de C_4H_{10} que se quema:

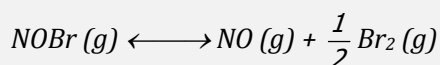
$$3000 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{-2878,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -1,49 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Canarias 1998)

25. En 1000 g de agua a 20°C se disuelven 725 L de amoníaco, medidos a 20°C y 744 mm Hg. La disolución resultante tiene una densidad de $0,882 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calcula la molaridad de la disolución y el aumento de volumen que experimenta el agua al disolver el amoníaco gaseoso.

(O.Q.L. Canarias 1998)

26. Al calentarlo, el NOBr se disocia según la ecuación:



Cuando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1 L y se calienta a 100°C , la presión en el equilibrio es de 0,657 atm. Calcula:

- Las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.
- El valor de la constante K_p a esa temperatura.
- El grado de disociación del NOBr .

(O.Q.L. Canarias 1998)

27. En una gran ciudad, los vehículos de motor produjeron $9,3 \cdot 10^6$ kg de CO. Esta cantidad equivale a $3,3 \cdot 10^8$ moles de CO. ¿Cuántos moles de átomos de carbono fueron consumidos para producir dicha cantidad de CO?

(O.Q.L. Canarias 2000)

28. Una muestra de 0,136 g de una aleación de cinc y aluminio desprende 129 mL de hidrógeno (medidos a 27°C y 1 atm) cuando se trata con exceso de ácido clorhídrico. Calcula el porcentaje de ambos metales en la aleación.

(O.Q.L. Canarias 2000)

29. Se dispone de dos disoluciones A y B. La disolución A contiene 6,00 g de CH_3OH en 1 kg de H_2O y la disolución B está formada por 6,00 g de CH_3OH y 1 kg de CCl_4 . A 20°C , la densidad de la disolución A es menor que la densidad de la disolución B. Indique cuál de las siguientes proposiciones relativas a estas disoluciones es cierta:

- a) Las disoluciones A y B tienen la misma molaridad.
 b) Ambas disoluciones tienen la misma molalidad.
 c) Las fracciones molares de CH_3OH en A y B son iguales.
 d) El porcentaje de CH_3OH es diferente en A y B.

Ambas disoluciones contienen igual masa de soluto (m_s) y por tanto, moles de soluto (n), idéntica masa de disolución (m_D) y de disolvente (m_d), y además, respecto de las densidades, expresadas en kg/L, se cumple que $\rho_A < \rho_B$.

a) Falso. Si $M_A = M_B$:

$$\left. \begin{aligned} M_A &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{m_D \text{ kg A} \frac{1 \text{ L A}}{\rho_A \text{ kg A}}} \\ M_B &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{m_D \text{ kg B} \frac{1 \text{ L B}}{\rho_B \text{ kg B}}} \end{aligned} \right\} \text{ se obtiene } \frac{M_A}{M_B} = \frac{\rho_A}{\rho_B}$$

Como $\rho_A < \rho_B$ se cumple que $M_A < M_B$.

b) **Verdadero.** Si $m_A = m_B$:

$$\left. \begin{aligned} m_A &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{m_d \text{ kg disolvente}} \\ m_B &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{m_d \text{ kg disolvente}} \end{aligned} \right\} \text{ se obtiene } \mathbf{m_A = m_B}$$

c) Falso. Si $x_A = x_B$:

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{n \text{ mol CH}_3\text{OH} + 10^3 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}}} \\ x_B &= \frac{n \text{ mol CH}_3\text{OH}}{n \text{ mol CH}_3\text{OH} + 10^3 \text{ g CCl}_4 \frac{1 \text{ mol CCl}_4}{154 \text{ g CCl}_4}} \end{aligned} \right\} \text{ se obtiene } \frac{x_A}{x_B} = \frac{n + \frac{1000}{154}}{n + \frac{1000}{18}} < 1$$

Como se observa, la disolución cuyo disolvente tiene mayor masa molar (CCl_4) tiene mayor fracción molar.

d) Falso. Si % CH_3OH (A) \neq % CH_3OH (B):

$$\left. \begin{aligned} \%A &= \frac{m_s \text{ g CH}_3\text{OH}}{m_d \text{ g disolución}} \cdot 100 \\ \%B &= \frac{m_s \text{ g CH}_3\text{OH}}{m_d \text{ g disolución}} \cdot 100 \end{aligned} \right\} \text{ se obtiene } \frac{\%A}{\%A} = 1$$

Como se observa, % CH_3OH (A) = % CH_3OH (B).

La respuesta correcta es la **b**.

(O.Q.L. Canarias 2000) (Este problema también ha sido propuesto en la O.Q.L. Castilla y León 2001)

30. a) ¿Cuál es la molalidad de una disolución acuosa en la que la fracción molar del soluto es 0,1?

En cualquier mezcla binaria se cumple que:

$$x_{\text{soluto}} + x_{\text{disolvente}} = 1, \text{ por tanto, } x_{\text{disolvente}} = 0,9$$

Tomando como base de cálculo una cantidad de disolución que contenga 0,1 moles de soluto, también contendrá 0,9 moles de H₂O.

Aplicando el concepto de molalidad:

$$\frac{0,1 \text{ mol soluto}}{0,9 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ kg H}_2\text{O}}{10^3 \text{ g H}_2\text{O}} = 6,17 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

b) Un ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad de 1,81 g·cm⁻³ y es del 91% en masa de ácido puro. Calcule el volumen de esta disolución concentrada que se debe tomar para preparar 500 cm³ de disolución 0,5 M.

Llamando D_{0,5 M} a la disolución de H₂SO₄ 0,5 M, para preparar 500 cm³ de la misma se necesitan:

$$500 \text{ cm}^3 D_{0,5M} \frac{0,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ cm}^3 D_{0,5M}} \frac{98 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 24,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Como se dispone de H₂SO₄ concentrado de riqueza 91% en masa y densidad 1,81 g·cm⁻³:

$$24,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 91\%}{91 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 91\%}{1,81 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 91\%} = 14,9 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 91\%$$

(O.Q.L. Canarias 2000)

31. Calcula la variación de entalpía para la siguiente reacción:



Datos. Entalpías de formación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{CH}_4(g) = -74,8$; $\text{CO}_2(g) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,8$.

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{\text{CH}_4}^\circ] = \\ &= \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_4 \frac{-74,8 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} \right] \end{aligned}$$

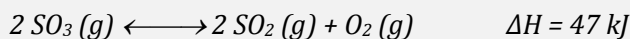
Se obtiene, $\Delta H_c^\circ = -890,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2 , un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

(O.Q.L. Canarias 2000)

32. Dado el siguiente equilibrio:

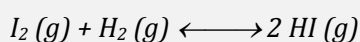


Indica como afecta al equilibrio:

- Una disminución de la presión.
- Un aumento de la temperatura.
- Una adición de O_2 .

(O.Q.L. Canarias 2000) (Este equilibrio está propuesto al revés en O.Q.L. Canarias 1996)

33. Para el equilibrio:



A 400°C , la constante $K_c = 64$. Calcula los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado, se mezclen 2 moles de I_2 con 2 moles de H_2 y se deje que se alcance el equilibrio a esa temperatura.

(O.Q.L. Canarias 2000)

34. Una mezcla de AgCl y AgBr contiene un 21,28% de Br.

a) ¿Cuál es el porcentaje de AgBr en la mezcla?

b) ¿Cuál es el porcentaje de Ag en la mezcla?

a) La masa de AgBr contenida en 100 g de mezcla es:

$$\frac{21,28 \text{ g Br}}{100 \text{ g mezcla}} \frac{1 \text{ mol Br}}{79,9 \text{ g Br}} \frac{1 \text{ mol AgBr}}{1 \text{ mol Br}} \frac{187,8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 0,5 \frac{\text{g AgBr}}{\text{g mezcla}} \rightarrow \mathbf{50\% \text{ AgBr}}$$

El resto de la mezcla corresponde al AgCl, 50%.

b) La masa de Ag procedente del AgBr contenida en 100 g de mezcla es:

$$\frac{50 \text{ g AgBr}}{100 \text{ g mezcla}} \frac{1 \text{ mol AgBr}}{187,8 \text{ g AgBr}} \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol AgBr}} \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 0,287 \frac{\text{g Ag}}{\text{g mezcla}} \rightarrow \mathbf{28,7\% \text{ Ag}}$$

La masa de Ag procedente del AgCl contenida en 100 g de mezcla es:

$$\frac{50 \text{ g AgCl}}{100 \text{ g mezcla}} \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,4 \text{ g AgCl}} \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol AgCl}} \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 0,376 \frac{\text{g Ag}}{\text{g mezcla}} \rightarrow \mathbf{37,6\% \text{ Ag}}$$

El porcentaje total de plata en la mezcla es:

$$28,7\% \text{ Ag (procedente del AgBr)} + 37,6\% \text{ Ag (procedente del AgCl)} = \mathbf{66,3\% \text{ Ag}}$$

(O.Q.L. Canarias 2001)

35. Un recipiente de 20 mL contiene nitrógeno a 25°C y 0,8 atm y otro de 50 mL contiene helio a 25°C y 0,4 atm.

a) Determina el número de moles, de moléculas y de átomos en cada recipiente.

b) Si se conectan los dos recipientes a través de un tubo capilar, ¿cuáles son las presiones parciales de cada gas y la total del sistema?

c) Calcula la concentración de cada gas en la mezcla, expresada en fracción molar y porcentaje en masa.

Datos. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Número de Avogadro, $L = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas es:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{0,8 \text{ atm}\cdot 0,02 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+25) \text{ K}} = 6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2$$

$$n_{\text{He}} = \frac{0,4 \text{ atm}\cdot 0,05 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+25) \text{ K}} = 8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol He}$$

El número de partículas contenidas en cada recipiente es:

$$6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 \frac{6,022\cdot 10^{23} \text{ moléculas N}_2}{1 \text{ mol N}_2} = 3,9\cdot 10^{20} \text{ moléculas N}_2$$

$$3,9\cdot 10^{20} \text{ moléculas N}_2 \frac{2 \text{ átomos N}}{1 \text{ moléculas N}_2} = 6,8\cdot 10^{20} \text{ átomos N}$$

$$8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol He} \frac{6,022\cdot 10^{23} \text{ átomos He}}{1 \text{ mol He}} = 4,9\cdot 10^{20} \text{ átomos He}$$

b) Al conectar ambos recipientes el volumen total del sistema es:

$$V_{\text{total}} = V_1 + V_2 = (0,05 + 0,02) \text{ L} = 0,07 \text{ L}$$

Las respectivas presiones son:

$$p_{\text{N}_2} = \frac{6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+25) \text{ K}}{0,07 \text{ L}} = 0,229 \text{ atm}$$

$$p_{\text{He}} = \frac{8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+25) \text{ K}}{0,07 \text{ L}} = 0,286 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los componentes:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{He}} = (0,229 + 0,286) \text{ atm} = 0,515 \text{ atm}$$

c) Las fracciones molares son:

$$y_{\text{N}_2} = \frac{6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2}{6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 + 8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol He}} = 0,445$$

$$y_{\text{He}} = \frac{8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol He}}{6,55\cdot 10^{-4} \text{ mol N}_2 + 8,18\cdot 10^{-4} \text{ mol He}} = 0,555$$

La masa molar media de la mezcla gaseosa es:

$$M_r = (0,445 \cdot 28 + 0,555 \cdot 4) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14,67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masa de cada uno de los componentes de un mol de mezcla es:

$$m_{\text{N}_2} = 0,445 \text{ mol N}_2 \frac{28 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} = 12,45 \text{ g N}_2$$

$$m_{\text{He}} = 0,555 \text{ mol He} \frac{4 \text{ g He}}{1 \text{ mol He}} = 2,22 \text{ g He}$$

La composición expresada como porcentaje en masa es:

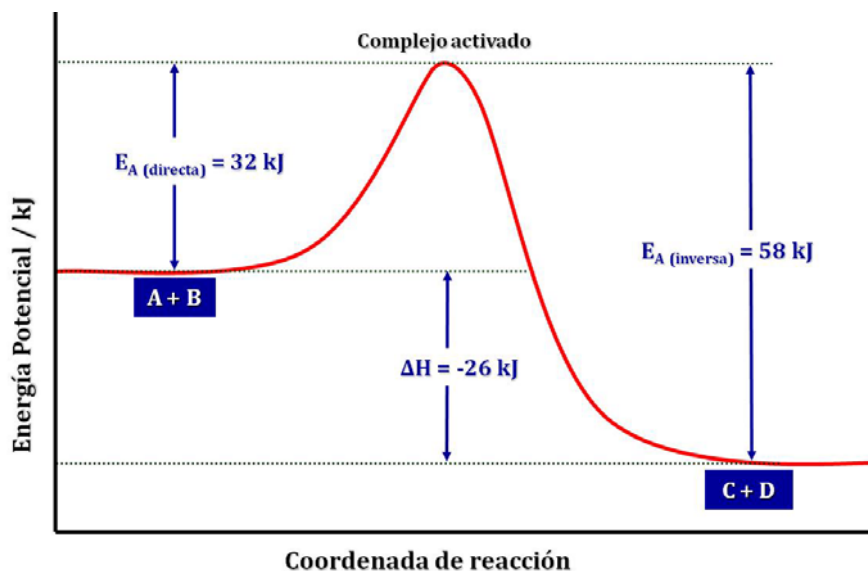
$$\frac{12,45 \text{ g N}_2}{14,67 \text{ g mezcla}} 100 = \mathbf{84,9\% \text{ N}_2}$$

$$\frac{2,22 \text{ g He}}{14,67 \text{ g mezcla}} 100 = \mathbf{15,1\% \text{ He}}$$

(O.Q.L. Canarias 2001)

36. Para la reacción hipotética $A + B \longrightarrow C + D$, en condiciones también hipotéticas, la energía de activación es $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para la reacción inversa la energía de activación es $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Razone si la reacción dada es exotérmica o endotérmica.

El diagrama entálpico correspondiente al proceso es:



De la figura se deduce que:

$$\Delta H_r = E_{A \text{ (directa)}} - E_{A \text{ (inversa)}}$$

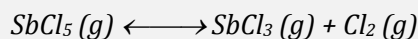
De la figura se deduce que:

$$\Delta H_r = 32 - 58 = -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso exotérmico.

(O.Q.L. Canarias 2001)

37. En una cámara de reacción de 80 L de capacidad se introducen 2,5 moles de SbCl_5 (g) y se calienta a 450 K. A esta temperatura y a la presión de 1,5 atm el SbCl_5 se disocia un 30% según la reacción:



Calcula:

a) Las constantes K_p y K_c a 450 K.

b) Si manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿cuáles son los moles de cada sustancia en el equilibrio? Compara los resultados obtenidos y justifícalos.

c) Suponiendo que ΔH para la reacción anterior fuese < 0 , ¿cómo esperarías que fuese K_p a 325 K? ¿Mayor o menor que la anterior? Justifica la respuesta.

(O.Q.L. Canarias 2001)

38. Una disolución de un ácido débil tiene el mismo pH que una disolución de HCl $5,49 \cdot 10^{-3}$ M. Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) La constante de ionización del ácido débil.

c) El grado de disociación del ácido débil.

(O.Q.L. Canarias 2001)

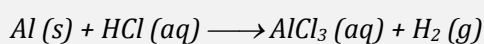
39. Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el cinc metálico en medio ácido, para dar ion amonio e iones cinc? Razona la respuesta. En caso afirmativo, ajusta la reacción que tiene lugar entre ellos.

Datos. Potenciales normales de reducción: ion nitrato/ion amonio = 0,89 V;

ion cinc/cinc = -0,76 V.

(O.Q.L. Canarias 2001)

40. Cuando el gas H_2 obtenido al hacer reaccionar 41,6 g de Al con un exceso de HCl se hace pasar sobre una cantidad en exceso de CuO:



a) ¿Cuántos gramos de Cu se obtendrán?

b) ¿Cuál sería el rendimiento si se obtuvieran 120 g de Cu?

(O.Q.L. Canarias 2002)

41. Cuando se calientan 2,451 g de MXO_3 puro y seco, se liberan 0,96 g de oxígeno y se obtiene también un compuesto sólido, MX, que pesa 1,491 g. Cuando esta última cantidad se trata con exceso de AgNO_3 reacciona completamente y forma 2,87 g de AgX sólido. Calcula las masas atómicas de M y X.

Llamando x a la masa molar del elemento X e y a la del elemento M.

Relacionando las cantidades MXO_3 y O:

$$2,451 \text{ g MXO}_3 \frac{1 \text{ mol MXO}_3}{(x + y + 48) \text{ g MXO}_3} \frac{3 \text{ mol O}}{1 \text{ mol MXO}_3} \frac{16 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} = 0,96 \text{ g O}$$

Relacionando las cantidades MX y AgX:

$$1,491 \text{ g MX} \frac{1 \text{ mol MX}}{(x + y) \text{ g MX}} \frac{1 \text{ mol AgX}}{1 \text{ mol MX}} \frac{(107,9 + x) \text{ g AgX}}{1 \text{ mol AgX}} = 2,87 \text{ g AgX}$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$74,55 = x + y$$

$$0,52 (107,9 + x) = x + y$$

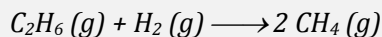
Resolviendo que se obtiene que las masas molares de los elementos X y M son, respectivamente:

$$x = 35,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

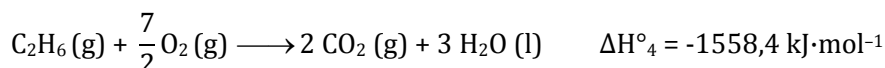
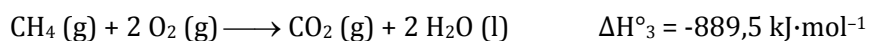
$$y = 39,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(O.Q.L. Canarias 2002)

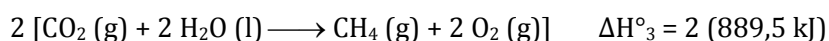
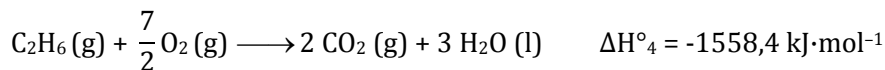
42. Los valores de ΔH° , expresados en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para las reacciones de combustión del hidrógeno, carbono, metano y etano son, respectivamente, -285,6; -393,2; -889,5 y -1558,4. Calcula las entalpías de formación del metano y del etano y el valor de ΔH° para la reacción:



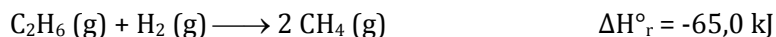
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos dados son:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas anteriores se pueden reescribir de forma que se obtenga la ecuación termoquímica problema:



Sumando las ecuaciones termoquímicas se obtiene:

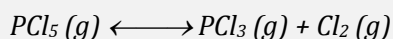


Se obtiene, $\Delta H^\circ_r = -65,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Como se observa el dato correspondiente a la combustión del carbono no es necesario para la resolución del problema.

(O.Q.L. Canarias 2002)

43. La constante de equilibrio de la reacción que se indica es 0,022 a 200°C y 34,2 a 500°C:



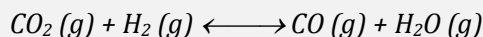
a) Indica si el PCl_5 es más estable, es decir, se descompone más o menos a temperatura alta o baja.

b) La reacción de descomposición del PCl_5 , ¿es endotérmica o exotérmica?

c) ¿A quién corresponderá mayor energía de activación, a la descomposición o a la formación del PCl_5 ?

(O.Q.L. Canarias 2002)

44. La siguiente mezcla en equilibrio:



está contenida a 1007°C en un recipiente de 6 L de capacidad. Las presiones parciales de las sustancias reaccionantes son: $p_{\text{CO}_2} = 6,31 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 21,1 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}} = 84,2 \text{ atm}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,6 \text{ atm}$.

Se ha quitado bastante CO_2 del recipiente hasta reducir la presión parcial del CO a 63 atm manteniendo la temperatura constante.

a) Calcula la presión parcial del CO_2 en el nuevo sistema en equilibrio.

b) Para la reacción propuesta, ¿cómo se relacionan entre sí las constantes K_c y K_p ?

c) Suponiendo que el volumen del nuevo sistema en equilibrio tras comprimirlo con un pistón, se ha reducido hasta los 3 L, ¿cuál será la nueva presión parcial del CO_2 ?

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{CO}_2})(p_{\text{H}_2})} = \frac{(84,2)(31,6)}{(6,31)(21,1)} = 20$$

Llamando x a la presión de CO_2 extraída y teniendo en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación de CO_2 , la nueva tabla de presiones es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
$p_{\text{iniciales}}$	6,31 - x	21,1	84,2	31,6
$p_{\text{transformados}}$	—	—	p	p
p_{formados}	p	p	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	(6,31 - x) + p	(21,1 + p)	(84,2 - p)	(31,6 - p)

El valor de la presión del CO en el equilibrio permite calcular el resto de las presiones en el equilibrio:

$$p_{\text{CO}} = 63 = (84,2 - p) \quad \text{se obtiene} \quad p = 21,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (31,6 - p) = (31,6 - 21,2) = 10,4 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = (21,1 + p) = (21,1 + 21,2) = 42,3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = (6,31 - x) + p = (6,31 - x) + 21,2 = (27,51 - x) \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$20 = \frac{(63)(10,4)}{(27,51 - x)(42,3)} \quad \text{se obtiene} \quad x = 26,73 \text{ atm}$$

El valor de la presión del CO_2 en el equilibrio es:

$$p_{\text{CO}_2} = (27,51 - 26,73) = \mathbf{0,78 \text{ atm}}$$

b) La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

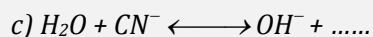
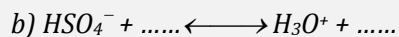
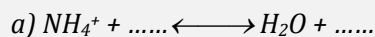
$$K_p = K_c = \mathbf{20}$$

c) Si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle, la presión se duplica. Por tanto, la nueva presión del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = 2 (0,78 \text{ atm}) = \mathbf{1,56 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Canarias 2002)

45. De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted, completa los siguientes equilibrios, de tal forma que cada miembro de la ecuación haya un ácido:



(O.Q.L. Canarias 2002) (Este problema ha sido propuesto con enunciado similar en O.Q.L. Canarias 1995)

46. Indica el carácter ácido, básico o neutro resultante de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: KClO_4 , $\text{Ba}(\text{CN})_2$, NH_4Br .

(O.Q.L. Canarias 2002)

47. ¿Qué variación de pH se producirá al añadir 10 mL de NaOH 0,15 M a medio litro de agua pura?

Dato. $K_w = 10^{-14}$.

(O.Q.L. Canarias 2002)

48. Calcula la fórmula empírica de un compuesto cuya composición centesimal es: C = 24,25%; H = 4,05% y Cl = 71,7%. Sabiendo que 3,1 g de dicho compuesto en estado gaseoso a 110°C y 744 mmHg ocupan un volumen de 1 L, calcula la fórmula molecular.

¿Cuántos moles y moléculas del compuesto habrá en los 3,1 g?

Dato. Número de Avogadro, $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Canarias 2003)

49. Se mezclan 20 g de cinc puro con 200 mL de HCl 6 M. Una vez terminado el desprendimiento de hidrógeno, lo que indica que la reacción ha terminado, ¿cuál de los reactivos quedará en exceso?

Calcula el volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, que se habrá desprendido al finalizar la reacción.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y Zn es:



Para determinar cuál es el reactivo limitante, es preciso calcular el número de moles de cada una de las especies reaccionantes:

El número de moles de cada reactivo es:

$$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 0,306 \text{ mol Zn} \\ 200 \text{ mL HCl 6 M} \frac{6 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL HCl 6 M}} = 1,2 \text{ mol HCl} \end{array} \right\} \text{La relación molar es } \frac{1,2 \text{ mol HCl}}{0,306 \text{ mol Zn}} = 3,9$$

Como la relación molar es > 2 quiere decir que **sobra HCl**, por lo que **Zn es el reactivo limitante** que determina la cantidad de H_2 formada:

$$0,306 \text{ mol Zn} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,306 \text{ mol H}_2$$

Relacionando HCl y Zn:

$$0,306 \text{ mol Zn} \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Zn}} \frac{10^3 \text{ mL HCl 6 M}}{6 \text{ mol HCl}} = 102 \text{ mL HCl 6 M (gastado)}$$

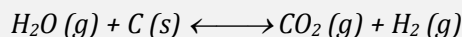
$$200 \text{ mL HCl 6 M (inicial)} - 102 \text{ mL HCl 6 M (gastado)} = \mathbf{98 \text{ mL HCl 6 M (en exceso)}}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen que ocupa el gas es:

$$n = \frac{0,306 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{6,9 \text{ L H}_2}$$

(O.Q.L. Canarias 2003)

50. Dado el siguiente equilibrio:



Se sabe que K_c a 900°C es 0,003; mientras que K_c a 1200°C es 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

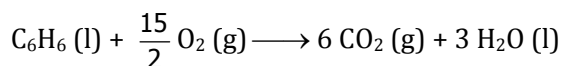
- ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO_2 ?
- ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?
- Si se elimina H_2 a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?
- Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO_2 , ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?

(O.Q.L. Canarias 2003)

51. Cuando se queman 2,35 g de benceno (C_6H_6) a volumen constante y a 25°C se desprenden 98,53 kJ. Calcula el calor de combustión del benceno a presión constante y a esa misma temperatura.

Dato. Constante $R = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La ecuación química correspondiente a la combustión del benceno es:



El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta E^\circ_c = \frac{-98,53 \text{ kJ}}{2,35 \text{ g C}_6\text{H}_6} \frac{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = -3270,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, ΔE , y el calor medido a presión constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

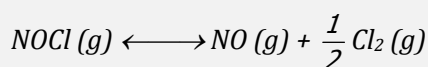
siendo, $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (6 - 7,5) = -1,5$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ_c = -3270,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left[(-1,5) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 + 25) \text{K} \right] = -3274,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(O.Q.L. Canarias 2003)

52. Se introduce 1 mol de cloruro de nitrosilo (NOCl) en un recipiente de 10 L a 500 K estableciéndose el siguiente equilibrio:



Si la presión en el equilibrio es de 5 atm. Calcula:

- El grado de disociación del NOCl.
- El número de moles de cada especie en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(O.Q.L. Canarias 2003)

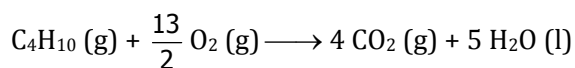
53. Se prepara una disolución disolviendo 4 g de NaOH en 250 mL de agua.

- Calcula el pH de la disolución.
- Si ahora se diluye la disolución anterior hasta 2000 mL, ¿cuál será el nuevo pH?
- Si ahora se le añade 500 mL de disolución 0,5 M de ácido sulfúrico, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?
- Calcula el volumen de disolución 0,1 M de ácido sulfúrico necesario para neutralizar 50 mL de la disolución inicial.

(O.Q.L. Canarias 2003)

54. La entalpía de combustión del n-butano es $-2878,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Las entalpías normales de formación del $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ y del $\text{H}_2\text{O (l)}$ son, respectivamente, $-393,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-285,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía normal de formación del n-butano.

La ecuación química correspondiente a la combustión del n-butano es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \sum (n_i \Delta H^\circ_i)_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H^\circ_i)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^\circ_c = (4 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})) - (1 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}))$$

Sustituyendo:

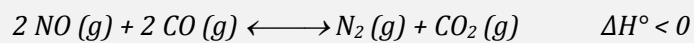
$$1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \frac{-2878,6 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = \left(4 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,2 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -122,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2 , un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

(O.Q.L. Canarias 2004)

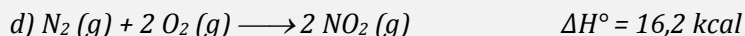
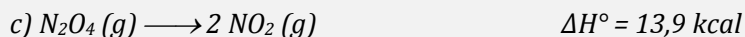
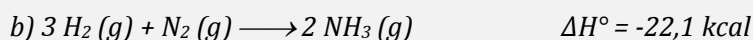
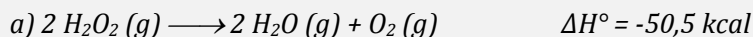
55. Para el equilibrio:



Indica tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, un gas extremadamente tóxico.

(O.Q.L. Canarias 2004)

56. Explica, justificando la respuestas, si las siguientes reacciones son espontáneas:



La espontaneidad de una reacción se puede justificar a partir de su valor de ΔG°_r :

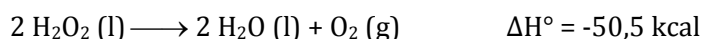
$$\Delta G^\circ_r < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

$$\Delta G^\circ_r > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

El valor de ΔG°_r se calcula mediante la expresión:

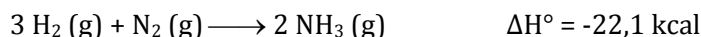
$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r$$

a) Para el caso de la **descomposición del peróxido de hidrógeno**:



Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden, $\Delta S^\circ_r > 0$, y por otra parte se desprende calor, $\Delta H^\circ_r < 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, $\Delta G^\circ_r < 0$ a cualquier temperatura. Se trata de un **proceso espontáneo**.

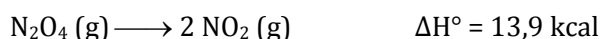
b) Para el caso de la **formación del amoníaco**:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, $\Delta S^\circ_r < 0$, y por otra parte se desprende calor, $\Delta H^\circ_r < 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, el valor de ΔG°_r depende del valor de la temperatura:

- A baja T se cumple que $|\Delta H^\circ_r| > |T\Delta S^\circ_r|$, por tanto, $\Delta G^\circ_r < 0$ y es un **proceso espontáneo**.
- A alta T se cumple que $|\Delta H^\circ_r| < |T\Delta S^\circ_r|$, por tanto, $\Delta G^\circ_r > 0$ y es un **proceso no espontáneo**.

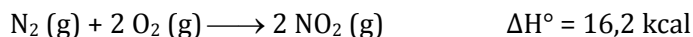
c) Para el caso de la **descomposición del tetróxido de dinitrógeno**:



Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden, $\Delta S^\circ_r > 0$, y por otra parte absorbe calor, $\Delta H^\circ_r > 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, el valor de ΔG°_r depende del valor de la temperatura:

- A baja T se cumple que $|\Delta H^\circ_r| < |T\Delta S^\circ_r|$, por tanto, $\Delta G^\circ_r > 0$ y es un **proceso no espontáneo**.
- A alta T se cumple que $|\Delta H^\circ_r| > |T\Delta S^\circ_r|$, por tanto, $\Delta G^\circ_r < 0$ y es un **proceso espontáneo**.

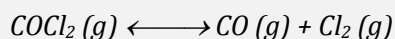
d) Para el caso de la **formación del dióxido de nitrógeno**:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, $\Delta S^\circ_r < 0$, y por otra parte se absorbe calor, $\Delta H^\circ_r > 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, $\Delta G^\circ_r > 0$ a cualquier temperatura. Se trata de un **proceso no espontáneo**.

(O.Q.L. Canarias 2004)

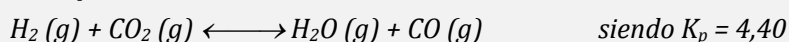
57. El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000 K según el equilibrio:



Calcula el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación del 49%.

(O.Q.L. Canarias 2004)

58. Se introducen 0,50 moles de H_2 y 0,50 moles de CO_2 en un recipiente de 2,34 L a 2000 K, alcanzándose el equilibrio:

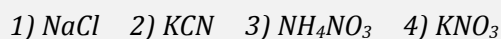


Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

(O.Q.L. Canarias 2004)

59. a) Escribe los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies: CN^- , ClO^- , NH_4^+ , HCOOH y NH_3 .

b) ¿Cuál o cuáles de las siguientes sales disueltas en agua pura originan una disolución ácida. Justifica la respuesta.

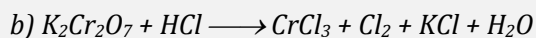
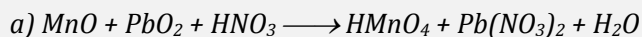


(O.Q.L. Canarias 2004)

60. La aspirina se forma a partir del ácido salicílico, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$. Si la constante de ionización de dicho ácido es $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$, calcula el pH y el grado de disociación de una disolución de ácido salicílico que se obtiene al disolver una tableta de aspirina que contiene 0,5 g de dicho ácido en 100 mL de agua.

(O.Q.L. Canarias 2004)

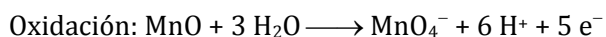
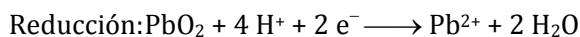
61. Ajusta por el método del ion-electrón y señala en cada caso la especie oxidante:



a) La ecuación iónica inicial es:



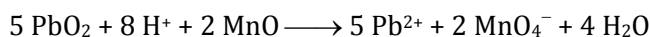
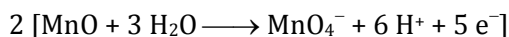
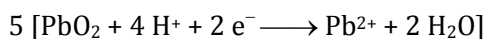
Las semirreacciones son:



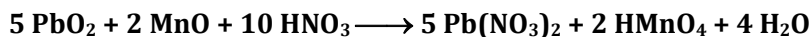
PbO₂ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

MnO es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

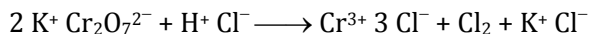
Igualando el número de electrones intercambiados:



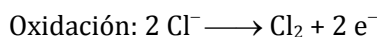
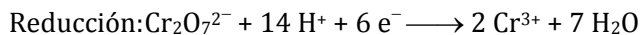
Añadiendo los iones que faltan (10 NO₃⁻ y 2 H⁺) para equilibrar las cargas:



b) La ecuación iónica inicial es:



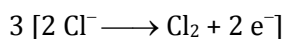
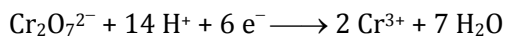
Las semirreacciones son:



Cr₂O₇²⁻ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cl⁻ es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:

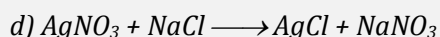
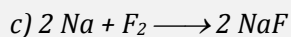
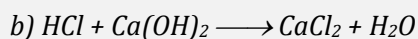
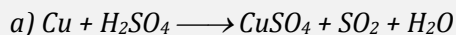


Añadiendo los iones que faltan (8 Cl⁻ y 2 K⁺) para equilibrar las cargas:



(O.Q.L. Canarias 2004)

62. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo identifique la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora:



(O.Q.L. Canarias 2004)

63. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares, $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V}$. Indica cómo construir con ellos una pila, cuál será su nomenclatura, así como su potencial en condiciones normales.

(O.Q.L. Canarias 2004)

64. a) Una corriente de 10 A está circulando durante 120 min sobre cloruro de sodio fundido. Calcula el volumen de cloro, medido a 720 mm Hg y 300 K, que se desprende en el ánodo.

b) Al añadir virutas de cobre sobre una disolución de nitrato de mercurio (II), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, se observa que, al cabo de poco tiempo, el cobre se recubre de una capa grisácea. Interpreta el fenómeno mediante una reacción química y ordena de mayor a menor los potenciales de los semi-sistemas Cu^{2+}/Cu y Hg^{2+}/Hg .

(O.Q.L. Canarias 2004)

65. A partir de los elementos de números atómicos 12, 17 y 37. Responde a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué elementos son: nombre, familia y periodo?

b) ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada uno de ellos en su estado fundamental?

c) ¿Cuáles serían los iones más estables que se obtendrían a partir de los mismos?

d) ¿Cuál de ellos es el más electronegativo?

(O.Q.L. Canarias 2004)

66. Teniendo en cuenta los datos recogidos en la tabla, referentes a los átomos de tres elementos desconocidos X, Y, Z. Indica:

Elemento	Z	A
X	5	11
Y	19	39
Z	35	80

a) La composición de los núcleos de X e Y.

b) Las configuraciones electrónicas de X y Z. ¿De qué elementos se trata?

c) Dos isótopos de Y. Representalos.

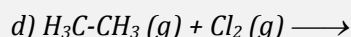
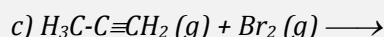
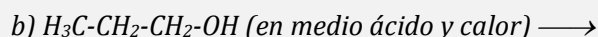
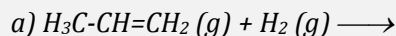
d) El tipo de enlace y la fórmula más probable de la unión de X con Z.

(O.Q.L. Canarias 2004)

67. Explica la molécula de eteno indicando la hibridación de los átomos de carbono, la geometría que presenta y los enlaces σ y π realizando un diagrama de los mismos.

(O.Q.L. Canarias 2004)

68. Completa las siguientes reacciones orgánicas e indica razonadamente cuál de ellas es una reacción de eliminación:



(O.Q.L. Canarias 2004)

69. Cuando se lleva a cabo la combustión completa de 2 g de cierto hidrocarburo, se obtienen 6,286 g de CO_2 y 2,571 g de vapor de H_2O . Se sabe que 2 g de compuesto a 20°C y 710 mm de Hg ocupan un volumen de 0,9195 L. Determina la fórmula molecular de dicho compuesto.

Datos. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$.

Suponiendo que en estado gaseoso el hidrocarburo se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M_r = \frac{2 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (20 + 273) \text{ K}}{710 \text{ mm Hg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 0,9195 \text{ L}} = 55,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

■ El C contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de CO_2 :

$$\frac{6,286 \text{ g CO}_2}{2 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{55,9 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

■ El H contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de H_2O :

$$\frac{2,571 \text{ g H}_2\text{O}}{2 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{55,9 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es **C_4H_8** .

(O.Q.L. Canarias 2004)

70. Indica, razonando cada respuesta, como variará la entropía (si aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

a) Solidificación del agua.

b) Formación del tetracloruro de carbono: $C(s) + 2 Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l)$

c) Descomposición del amoníaco: $2 NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$

a) La congelación del agua:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La formación del tetracloruro de carbono (l) es un proceso en el que disminuye el desorden ya que se pasa de un estado en el que existen gases a un estado en el que sólo hay líquido. Por lo tanto la entropía **disminuye**.

c) La descomposición del amoníaco es un proceso en el que aumenta el desorden ya que se pasa de un estado en el que existen 2 moles de gas a un estado en el que hay 4 moles de gas. Por lo tanto la entropía **aumenta**.

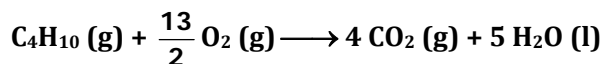
(O.Q.L. Canarias 2005)

71. Ante la posible falta de reservas de petróleo se han ensayado en algunos vehículos otros tipos de combustibles, entre ellos una mezcla de butano y etanol.

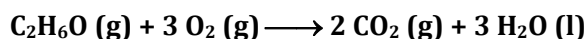
a) Escribe las reacciones de combustión de cada sustancia.

b) Determina cuál de ellos contribuye más al efecto invernadero (emisión de CO_2) si se queman 100 g de cada uno.

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del butano es:



La ecuación química correspondiente a la combustión del etanol es:



b) La masa de CO_2 producida en la combustión de 100 g de butano es:

$$100 \text{ g } C_4H_{10} \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} \frac{4 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 303,4 \text{ g } CO_2$$

La masa de CO_2 producida en la combustión de 100 g de etanol es:

$$100 \text{ g } C_2H_6O \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{46 \text{ g } C_2H_6O} \frac{2 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_2H_6O} \frac{44 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 191,3 \text{ g } CO_2$$

A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que **el butano contribuye más** que el etanol **al efecto invernadero**.

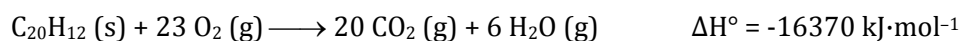
(O.Q.L. Canarias 2005)

72. Uno de los componentes del humo del tabaco es el agente cancerígeno llamado benzo(α)pireno.

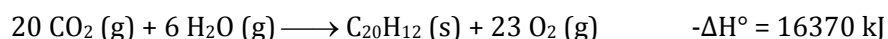
a) Calcula la entalpía de formación del benzo(α)pireno ($C_{20}H_{12}$) haciendo uso de la ley de Hess y sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son, respectivamente, $-393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La entalpía de combustión del benzo(α)pireno es $-16370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Si al fumar una caja de cigarrillos se forman 0,2 g de benzo(α)pireno, ¿qué cantidad de energía se consume en este proceso?

a) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de H_2O y CO_2 y combustión de $C_{20}H_{12}$, son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



b) Relacionando benzo(a)pireno con su entalpía de formación se obtiene el calor consumido al formarse 0,2 g de esta sustancia:

$$0,2 \text{ g } C_{20}H_{12} \frac{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}}{252 \text{ g } C_{20}H_{12}} \frac{7058 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}} = 5,6 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Canarias 2005)

73. Cuando en un matraz de 1 L se introducen 0,07 moles de N_2O_4 y se calienta a $35^\circ C$ tiene lugar la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total de la mezcla es de 2,17 atm. Calcula:

- El grado de disociación.
- La presión parcial del NO_2 en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c .

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

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales, n , y del grado de disociación, α , es:

	N_2O_4	NO_2
$n_{\text{iniciales}}$	n	—
$n_{\text{transformados}}$	$n\alpha$	—
n_{formados}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$
$n_t = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$		

A partir de la presión de la mezcla se puede obtener el valor de α . Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$pV = n(1 + \alpha)RT$$

Sustituyendo:

$$\alpha = \frac{2,17 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,07 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+35) \text{ K}} - 1 = 0,227 \rightarrow 22,7\%$$

b) La presión parcial del NO_2 en el equilibrio es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 0,07 \cdot 0,227) \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273+35) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,8 \text{ atm}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{4n\alpha^2}{V(1 - \alpha)}$$

Sustituyendo:

$$K_c = \frac{4n\alpha^2}{V(1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,07 \cdot 0,227^2}{1(1 - 0,227)} = 1,87 \cdot 10^{-2}$$

(O.Q.L. Canarias 2005)

74. Los ésteres se utilizan en la elaboración de aditivos alimentarios debido a su característico olor a frutas. El butanoato de etilo proporciona el sabor a piña tropical y se obtiene mediante la siguiente reacción:

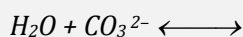
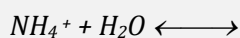


En un recipiente se introducen 1 mol de ácido butanoico y 1 mol de etanol a 293 K. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio la mezcla resultante contiene 0,67 moles de éster y 0,67 moles de agua. Calcula:

- a) Los moles de etanol y ácido butanoico que han quedado sin reaccionar en el equilibrio.
b) El valor de la constante K_c .

(O.Q.L. Canarias 2005)

75. a) Completa las siguientes reacciones entre pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry:



b) Indica, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:

- 1) NH_4Cl 2) NaNO_3 3) KBr 4) CH_3COOK

(O.Q.L. Canarias 2005)

76. Responde, razonando los resultados, las siguientes cuestiones:

a) Se tienen 2,0 g de NaOH en 500 cm³ de disolución. El pH de la misma es:

- 1) pH = 5 2) pH = 7,5 3) pH = 13.

b) En la valoración de un compuesto X contenido en una tableta antiácido estomacal de 0,302 g se necesitaron 16,5 mL de HCl 0,1 M:

b1) ¿Cuántos moles de X hay en la tableta?

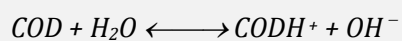
b2) ¿Cuál es el porcentaje en masa del compuesto X contenido en la tableta?

(O.Q.L. Canarias 2005)

77. La codeína (COD) es un compuesto que se obtiene del opio y que se emplea para combatir la tos. Sabiendo que su $K_b = 1 \cdot 10^{-6}$, se pide:

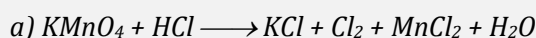
a) ¿Es la codeína una base débil?

b) Calcula el pH y el grado de disociación de una disolución acuosa de una tableta de codeína cuya concentración es 0,02 M.

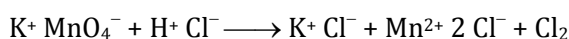


(O.Q.L. Canarias 2005)

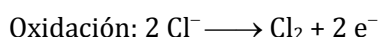
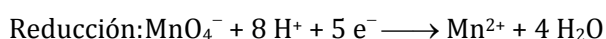
78. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indica en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:



a) La ecuación iónica inicial es:



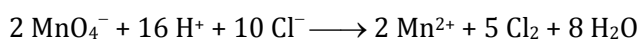
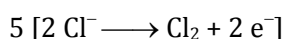
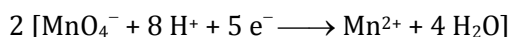
Las semirreacciones son:



MnO₄⁻ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cl⁻ es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

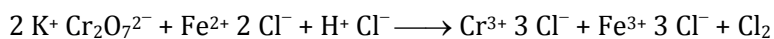
Igualando el número de electrones intercambiados:



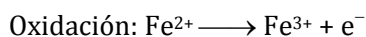
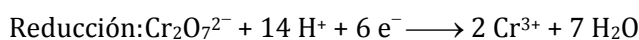
Añadiendo los iones que faltan (6 Cl⁻ y 2 K⁺) para equilibrar las cargas:



b) La ecuación iónica inicial es:



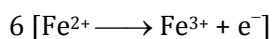
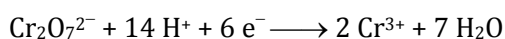
Las semirreacciones son:



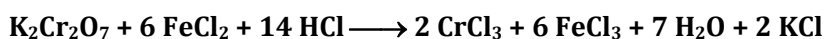
Cr₂O₇²⁻ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Fe²⁺ es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (26 Cl⁻ y 2 K⁺) para equilibrar las cargas:



(O.Q.L. Canarias 2005)

79. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$:

a) Haz un esquema de la pila que se podría formar indicando todos sus componentes y el sentido en el que circulan los electrones.

b) Calcula el valor de E°_{pila} y representa la notación de la pila.

(O.Q.L. Canarias 2005)

80. Se quiere hacer un recubrimiento de una superficie con cromo (cromado) y para ello se dispone de una disolución ácida que contiene CrO_3 . Se pide:

a) Escribe la semirreacción de reducción de CrO_3 a Cr (s) en medio ácido.

b) ¿Cuántos gramos de cromo se depositarían al pasar una carga de $1,0 \cdot 10^4 \text{ C}$?

c) ¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de cromo utilizando una corriente de 6 A ?

Dato. $1 \text{ F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Canarias 2005)

81. Teniendo en cuenta los datos recogidos en la tabla, referentes a los átomos de tres elementos desconocidos X, Y, Z:

Elemento	Z	A
X	14	28
Y	17	35
Z	20	40

a) Calcula el número de protones, electrones y neutrones de cada uno.

b) Razona cuál será el que tiene mayor tendencia a formar iones positivos y cuál forma iones negativos.

c) El tipo de enlace que se puede formar entre X y Z. ¿Cuál sería la fórmula del compuesto?

(O.Q.L. Canarias 2005)

82. Dados los elementos A ($Z = 19$), B ($Z = 35$) y C ($Z = 38$). Se pide:

a) ¿Qué elementos son: nombre, familia y periodo?

b) ¿Qué iones más estables formarían cada uno de ellos?

c) ¿Cuál de ellos es el más electronegativo?

d) ¿Cuál de ellos tendría mayor radio atómico?

(O.Q.L. Canarias 2005)

83. La combustión de 5,60 g de un cicloalcano permite obtener 17,6 g de dióxido de carbono. Se sabe que la densidad del compuesto es $2,86 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 1 atm y 25°C . Determina la fórmula molecular de dicho compuesto.

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

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del cicloalcano. Suponiendo que en estado gaseoso éste se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M_r = \frac{2,86 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (273+25) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 69,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

■ El C contenido en el cicloalcano se determina en forma de CO_2 :

$$\frac{17,6 \text{ g CO}_2}{5,60 \text{ g cicloalcano}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{69,9 \text{ g cicloalcano}}{1 \text{ mol cicloalcano}} = \frac{5 \text{ mol C}}{\text{mol cicloalcano}}$$

■ Como los cicloalcanos son hidrocarburos cíclicos saturados, el resto del contenido del mismo es hidrógeno y se determina por diferencia:

$$\frac{[69,9 \text{ g cicloalcano} - 5 \text{ mol C} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}] \text{ g H}}{1 \text{ mol cicloalcano}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = \frac{10 \text{ mol H}}{\text{mol cicloalcano}}$$

La fórmula molecular verdadera es C_5H_{10} .

(O.Q.L. Canarias 2005)

84. El isopreno (2-metil-1,3-butadieno) es un monómero que se emplea en la fabricación de cauchos. Indica qué tipo de hibridación presenta cada átomo de carbono y mediante un esquema representa los enlaces σ y π que existen.

(O.Q.L. Canarias 2005)

85. Escribe la fórmula de los siguientes compuestos:

a) 4-penten-1-ol b) 2-pentanona c) 3-pentanona d) 2-metilbutanol.

b) Indica qué tipo de isomería presentan entre sí: a) y b); b) y c); c) y d).

(O.Q.L. Canarias 2005)

86. Para el compuesto orgánico 3-buten-2-ol:

a) Escribe su fórmula semidesarrollada.

b) ¿Tiene algún carbono quiral? En caso afirmativo, indica cuál es.

c) Escribe la fórmula semidesarrollada de un isómero de cadena del mismo.

(O.Q.L. Canarias 2005)

87. Los diamantes constituyen un material de gran importancia industrial (técnicas láser, puntas de perforadoras industriales, etc.), además tienen gran importancia en joyería.

Determina las entalpías de formación del diamante, obtenido a partir del grafito y de la hulla, respectivamente. ¿En cuál de los casos es menor la entalpía?

Datos. Entalpía de combustión C (grafito) = $-393,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de combustión C (diamante) = $-394,93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de combustión C (hulla) = $-404,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión grafito, diamante y hulla, son, respectivamente:



▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Como se observa, es menor la entalpía si se forma el diamante a partir de hulla.

(O.Q.L. Canarias 2006)

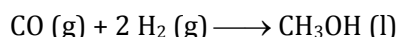
88. A partir de los siguientes datos termodinámicos, todos ellos a 25°C:

Sustancia	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CH ₃ OH (l)	-239,1	126,8
CO (g)	-110,5	197,5
H ₂ (g)	0	130,5

a) Calcula los valores de ΔH° y ΔS° para la reacción de síntesis del metanol a partir de CO y H₂ gaseosos.

b) En condiciones estándar, ¿será espontánea dicha reacción?

a) La ecuación química correspondiente a la síntesis de metanol a partir de CO y H₂ es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum (n_i \Delta H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \Delta H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^\circ = (1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})) - (1 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}))$$

Sustituyendo:

$$\Delta H_r^\circ = 1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{-239,1 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} - 1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} = -128,6 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del H₂, un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

De acuerdo con el concepto de entropía de reacción:

$$\Delta S_r^\circ = \sum (n_i S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta S_r^\circ = (1 \cdot S^\circ(\text{CH}_3\text{OH})) - (1 \cdot S^\circ(\text{CO}) + 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2))$$

Sustituyendo:

$$\Delta S_r^\circ = \left(1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{126,8 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CH}_3\text{OH}} \right) - \left(1 \text{ mol CO} \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}} + 2 \text{ mol H}_2 \frac{130,5 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2} \right) = -331,7 \text{ J/K}$$

b) La espontaneidad de una reacción se puede justificar a partir de su valor de ΔG_r° :

$$\Delta G_r^\circ < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

$$\Delta G_r^\circ > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

El valor de ΔG_r° se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

Sustituyendo:

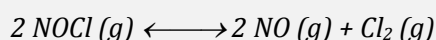
$$\Delta G_r^\circ = -128,6 \text{ kJ} - \left(298 \text{ K} \frac{-331,7 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = -29,7 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G_r^\circ < 0$, se trata de un **proceso espontáneo** en condiciones estándar.

89. Se colocan 0,10 moles de HI en un matraz de 5 mL a 450°C. ¿Cuáles serán las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que la constante de disociación de dicho compuesto a 450°C es 0,0175?

(O.Q.L. Canarias 2006)

90. La reacción en equilibrio:



Se ha estudiado a 462°C y a un volumen constante de 1,00 L. Inicialmente se depositaron 2,00 moles de NOCl en el recipiente, y cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33% del NOCl. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio esa temperatura.

(O.Q.L. Canarias 2006)

91. a) Escribe una reacción química que explique por qué las siguientes especies en disolución acuosa dan lugar a una disolución básica.



b) Ordena, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:



(O.Q.L. Canarias 2006)

92. a) Calcula el volumen de ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) comercial ($\rho = 1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y riqueza 90% en masa) que se necesita para preparar 500 cm³ de una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M.

b) Calcula la cantidad de hidróxido de sodio que hay en una disolución, sabiendo que 100 mL de la misma necesitan, para ser neutralizados, 76 mL de ácido sulfúrico 1,0 M.

(O.Q.L. Canarias 2006)

93. Otro nombre de la niacina es el ácido nicotínico, $\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$, ($K_a = 1,4 \cdot 10^{-5}$), un miembro importante del grupo de la vitamina B. Calcula:

a) El grado de disociación de dicho ácido en una disolución que se prepara disolviendo 0,10 moles de ácido nicotínico, HNic, en agua hasta obtener medio litro de disolución.

b) El pH de la disolución.

(O.Q.L. Canarias 2006)

94. A partir de siguientes potenciales normales de reducción:

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Indica justificando las respuestas con las reacciones que tienen lugar, las siguientes cuestiones:

a) ¿Puede reducir el cinc a los cationes plata?

b) ¿Puede oxidar el cloro a los iones fluoruro?

(O.Q.L. Canarias 2006)

95. a) Justifica si los elementos químicos: plata, cobre, cadmio, cinc y magnesio, se disuelven en una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, a partir de los siguientes potenciales normales de reducción:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}.$$

b) Ordena, justificando la respuesta, los iones anteriores de más a menos oxidante.

(O.Q.L. Canarias 2006)

96. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares:

a) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

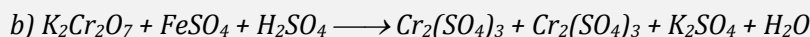
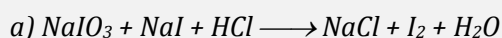
b) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

c) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$.

Indica, en caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la fuerza electromotriz de las células galvánicas.

(O.Q.L. Canarias 2006)

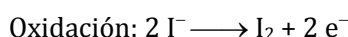
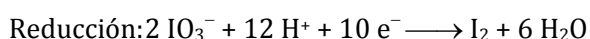
97. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indica en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:



a) La ecuación iónica inicial es:



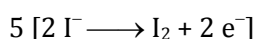
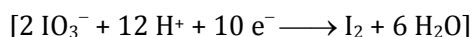
Las semirreacciones son:



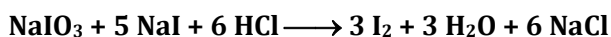
IO_3^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

I^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

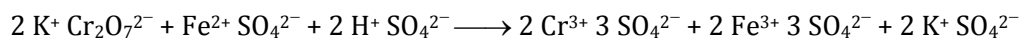
Igualando el número de electrones intercambiados:



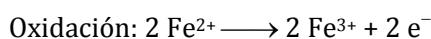
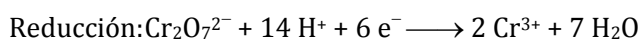
Añadiendo los iones que faltan (12Cl^- y 12Na^+) para equilibrar las cargas y simplificando la ecuación:



b) La ecuación iónica inicial es:



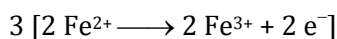
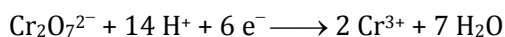
Las semirreacciones son:



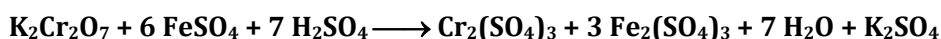
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Fe^{2+} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (3SO_4^{2-} y 2K^+) para equilibrar las cargas:



(O.Q.L. Canarias 2006)

98. El átomo de azufre tiene un valor de $Z = 16$. Indica cuál es su configuración electrónica y escribe la serie completa de los cuatro números cuánticos para los cuatro electrones que se encuentran en el orbital $3p$.

(O.Q.L. Canarias 2006)

99. Ordena los elementos sodio ($Z = 11$), magnesio ($Z = 12$), fósforo ($Z = 15$) y cloro ($Z = 17$) según el orden creciente de su:

- Electronegatividad.
- Volumen atómico.
- Potencial de ionización.
- Afinidad electrónica.

(O.Q.L. Canarias 2006)

100. Dados los compuestos:

- 1) OF_2 2) NaF 3) BF_3

- Indica de forma razonada el tipo de enlace que presenta cada uno.
- Indica la hibridación del átomo central en los compuestos que sean covalentes y haz una estimación del valor del ángulo de enlace.

Datos. F ($Z = 9$), O ($Z = 8$), Na ($Z = 11$) y B ($Z = 5$)

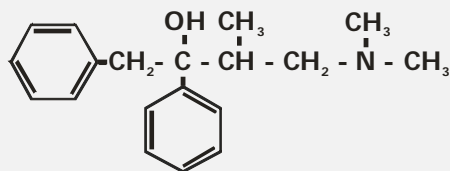
(O.Q.L. Canarias 2006)

101. El acetato de etilo (etanoato de etilo) es un componente de uno de los pegamentos de uso corriente, que se obtiene a nivel industrial por reacción del ácido acético (ácido etanoico) con etanol para dar el mismo y agua. Se pide:

- Escribir la reacción del proceso.
- Decir a qué tipo de reacción (adición, eliminación, sustitución, condensación, combustión) pertenece este proceso.
- ¿A qué grupo funcional pertenece el acetato de etilo?
- Formula y nombra un isómero de función y otro de cadena del acetato de etilo.

(O.Q.L. Canarias 2006)

102. El alcohol de Darvón se emplea en la industria farmacéutica en la elaboración del analgésico llamado Darvón. Su estructura es la siguiente:



- Indica cuáles son los grupos funcionales presentes en dicho compuesto.
- Nombra dicho compuesto.
- ¿Tiene carbonos quirales? En caso afirmativo señáloslos con un (*).

(O.Q.L. Canarias 2006)

103. Sabiendo que el eteno tiene una estructura plana y el que el etino es lineal.
a) Indica la hibridación de cada uno de los átomos de carbono de dicho compuesto.
b) Haz un esquema de cada uno de los compuestos indicando los ángulos de enlace, así como los tipos de enlace σ y π presentes.

(O.Q.L. Canarias 2006)

104. De un compuesto orgánico gaseoso se sabe que 1 g del mismo ocupa un volumen de 1 L a 200°C y 0,44 atm. La combustión de 10 g de dicho compuesto da lugar a 0,455 moles de CO₂ y 0,455 moles de H₂O. Si dicho compuesto está constituido por C, H y O, se pide:

a) Obtener sus fórmulas empírica y molecular.

b) Escribir las fórmulas de todos los isómeros posibles que se corresponden con la fórmula molecular obtenida.

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

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando ésta, obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso éste se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M_r = \frac{1 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (200 + 273) \text{ K}}{0,44 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}} = 88,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

■ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO₂:

$$\frac{0,455 \text{ mol CO}_2}{10 \text{ g X}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{88,15 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

■ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H₂O:

$$\frac{0,455 \text{ mol H}_2\text{O}}{10 \text{ g X}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{88,15 \text{ g ROH}}{1 \text{ mol ROH}} = 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

■ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{88,15 \text{ g X} - \left(4 \text{ mol C} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 8 \text{ mol H} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right)}{1 \text{ mol X}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es **C₄H₈O₂** y simplificando ésta, se obtiene su fórmula empírica o sencilla **(C₂H₄O)_n**.

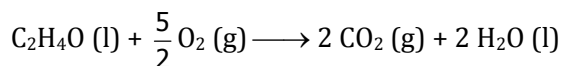
A la vista de la fórmula molecular y comparándola con la del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos, C₄H₁₀, se deduce que el compuesto debe presentar una insaturación, por tanto, si contiene dos átomos de oxígeno los compuestos posibles, más corrientes, deben ser ácidos carboxílicos y ésteres:

CH₃-CH₂-CH₂-COOH	ácido butanoico
CH₃-CH(CH₃)-COOH	ácido metilpropanoico
CH₃-CH₂-COO-CH₃	propanoato de metilo
CH₃-COO-CH₂-CH₃	acetato de etilo
H-COO-CH₂-CH₂-CH₃	formiato de propilo
H-COO-C(CH₃)₂	formiato de isopropilo

(O.Q.L. Canarias 2006)

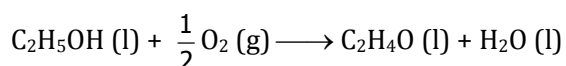
105. Las entalpías de combustión del etanol y del etanal son, respectivamente $-327,6$ y $-279,0$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Escribe las reacciones de combustión del etanol y del etanal ajustadas.

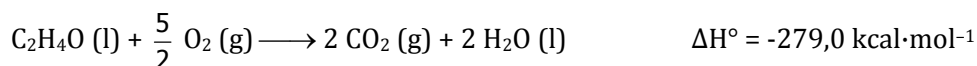


b) Calcular la variación de entalpía de la reacción de oxidación del etanol líquido en exceso de oxígeno para dar etanal y agua, ambos compuestos en estado líquido.

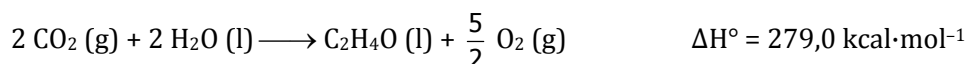
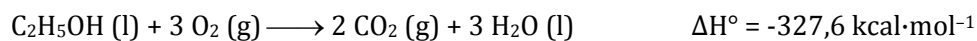
La ecuación química ajustada correspondiente a la oxidación del etanol es:



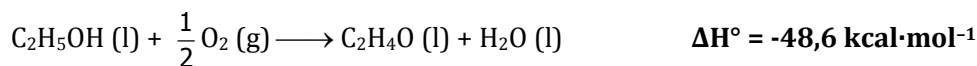
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del etanol y etanal son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



c) ¿Cuál de las dos sustancias producirá más calor en el proceso de combustión?

Según se observa con las entalpías de combustión, el etanol desprende, por mol, más calor que el etanal.

(O.Q.L. Canarias 2007)

106. Indica, razonando la respuesta, como varía la entropía (aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

- Congelación del agua.
- Demolición de un edificio.
- Condensación de amoníaco gaseoso.
- Separación de los componentes de una mezcla.

a) La congelación del agua:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La demolición de un edificio conlleva un aumento del desorden ya que se pasa de una estructura ordenada (paredes, tabiques, etc.) a una estructura menos ordenada (escombros). Por lo tanto la entropía **aumenta**.

c) La condensación del amoníaco:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado gaseoso con mayor grado de desorden a estado líquido más ordenado.

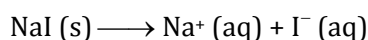
d) La separación de los componentes de una mezcla conlleva una disminución del desorden en el sistema ya que separar los componentes implicar ordenarlos, por lo tanto la entropía **disminuye**.

(O.Q.L. Canarias 2007)

107. Cuando el yoduro de sodio, NaI, se disuelve en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Contesta de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- Cual será el signo de la variación de entalpía (ΔH).
- ¿Qué magnitud es mayor ΔH ó $T\Delta S$?

a) Al disolver el NaI en agua:



se produce una disminución espontánea de la temperatura. Esto nos indica que en el proceso de disolución se absorbe calor, por lo tanto se trata de un proceso **endotérmico**, es decir, **$\Delta H > 0$** .

b) Como se trata de un proceso espontáneo la variación de energía libre de Gibbs es $\Delta G < 0$. El proceso de disolución por su parte implica un mayor aumento del desorden ya que se produce se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución acuosa menos ordenada, por lo que se produce un aumento de la entropía, $\Delta S > 0$ y si se tiene en cuenta que el proceso es endotérmico, $\Delta H > 0$, para que cumpla que $\Delta G < 0$, y de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

tiene que cumplirse que:

$$|T\Delta S| > \Delta H.$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

108. Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas del tipo general:

	$A + B \longrightarrow C + D$		
	E_A (kJ·mol ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
Reacción 1	1,0	-2	0,2
Reacción 2	0,5	5	-0,8
Reacción 3	0,7	0,7	0,6
Reacción 4	1,5	-0,5	-0,3

a) ¿Cuál es la reacción más rápida?

b) ¿Qué reacciones son espontáneas?

c) ¿Qué valores de la tabla se pueden modificar mediante la adición de un catalizador en cualquiera de las condiciones anteriores?

a) La reacción más rápida es aquella que tiene menor energía de activación, E_A . Por tanto, **la reacción más rápida es la 2.**

b) Una reacción es espontánea cuando en unas determinadas condiciones de presión y temperatura se cumple que $\Delta G < 0$. Como muestra la tabla, las reacciones 1 y 4 cumplen esa condición. Por tanto, **las reacciones 1 y 4 son espontáneas.**

c) La presencia de un catalizador en proceso produce un descenso en valor de la energía de activación sin modificar el valor de ninguna de las funciones termodinámicas. Por tanto, **sólo se modifica el valor de la energía de activación, E_A .**

(O.Q.L. Canarias 2007)

109. Para la reacción:



Si una vez que se alcanza el equilibrio en un recipiente de 200 cm^3 quedan $4,5 \cdot 10^{-2}$ moles de Br_2 :
a) ¿Cuántos moles de Br (atómico) estarán presentes en el equilibrio?

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$1,04 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{Br}]^2}{\frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{0,2}} \quad \text{se obtiene} \quad [\text{Br}] = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El número de moles de Br en el equilibrio es:

$$0,2 \text{ L} \cdot \frac{1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}}{\text{L}} = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol Br}$$

b) Si se sabe que la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica, ¿cómo se puede aumentar la cantidad de bromo atómico?

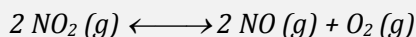
- De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, si la reacción de disociación del bromo es endotérmica, para que la reacción se desplace hacia la derecha es necesario que se produzca un **aumento de la temperatura**.
- Como no existe la misma cantidad de moléculas gaseosas en los reactivos y productos, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, para que la reacción se desplace hacia la derecha es necesario que se produzca un **descenso de presión a temperatura constante** o un **aumento del volumen del recipiente** (ley de Boyle).
- También se favorece la disociación del bromo molecular, **si se produce la extracción el bromo atómico** a medida que se va formando. Dicho de otra forma si se disminuye $[\text{Br}]$.

c) ¿Cuáles de las medidas que se proponen en el apartado b) pueden afectar al valor de K_c ?

De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio de una reacción sólo se ve afectada con los cambios en la **temperatura**.

(O.Q.L. Canarias 2007)

110. El dióxido de nitrógeno se disocia según la siguiente reacción:



Un recipiente metálico de 2 L de capacidad contiene solamente NO_2 a 25°C y 21,1 atm de presión. Se calienta el recipiente hasta 300°C manteniéndose constante el volumen y se observa que la presión de equilibrio en el recipiente es de 50 atm.

Calcula:

a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio.

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

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se puede obtener el número de moles de NO_2 que se introducen inicialmente en el recipiente:

$$n = \frac{21,1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273 + 25) \text{ K}} = 1,727 \text{ mol}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	NO_2	NO	O_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	—	—
n_{formado}	—	2x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	2x	x
$n_t = (n - 2x) + 2x + x = n + x$			

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se puede obtener el número de moles totales en el equilibrio:

$$n_t = \frac{50 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(273 + 300) \text{ K}} = 2,128 \text{ mol}$$

Conocidos los moles iniciales y los moles en el equilibrio se puede obtener el número de moles transformados, $n_t = n + x$.

$$2,128 = 1,727 + x \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,401 \text{ moles}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = \frac{n - 2x}{V} = \frac{(1,727 - 2 \cdot 0,401) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,462 \text{ M}}$$

$$[\text{NO}] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 0,401 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,401 \text{ M}}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,401 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,200 \text{ M}}$$

b) El grado de disociación del NO_2 .

El grado de disociación se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\alpha = \frac{2x}{n} = \frac{2 \cdot 0,401 \text{ mol}}{1,727 \text{ mol}} = \mathbf{0,465 \rightarrow 46,5\%}$$

c) El valor de K_p para el equilibrio de disociación del NO_2 .

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{NO}_2})^2}$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se pueden calcular las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{0,462 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 + 300) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{21,7 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{0,401 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 + 300) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{18,9 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 + 300) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{9,4 \text{ atm}}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(18,9)^2 \cdot 9,4}{(21,7)^2} = \mathbf{7,1}$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

111. Responde, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:

- a) El ion bicarbonato, HCO_3^- , puede tener comportamiento anfótero.
 b) Un zumo de naranja tiene $\text{pH} = 3,2$. ¿Cuál es la concentración de iones H_3O^+ ? ¿Y la de iones OH^- ?
 c) Al disolver una sal en agua ¿se puede tener un pH básico?

a) Una sustancia es anfótera cuando es capaz de actuar tanto como ácido o como base. El ion bicarbonato, HCO_3^- , es un ejemplo típico de este tipo de sustancias.

- Frente a una base cede protones y se comporta como ácido:



- Frente a un ácido capta protones y se comporta como base:



b) De acuerdo con el concepto de pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

se obtiene que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Sustituyendo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,2} = \mathbf{6,31 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

El producto iónico del agua proporciona la relación entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en cualquier disolución acuosa:

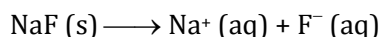
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

A partir de aquí se puede calcular el valor de $[\text{OH}^-]$ de la disolución:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

c) Para que la disolución de una sal en agua tenga un pH básico es necesario que la sal proceda de una base fuerte y de un ácido débil, como por ejemplo, NaF.

La disolución del NaF en agua produce la ionización de la sal:



- El ion Na^+ , procede de la base fuerte NaOH, es muy débil y no se hidroliza.
- El ion F^- , procede del ácido débil HF, y se hidroliza produciendo iones OH^- que hacen que el pH de la disolución sea básico:



(O.Q.L. Canarias 2007)

112. La realización de un ejercicio físico da lugar a la formación de ácido láctico (HLac) en los músculos ¿Cuál sería el pH del fluido muscular cuando la concentración de ácido láctico es de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$?

Dato. $K_a(\text{HLac}) = 8,4 \cdot 10^{-4}$.

El ácido láctico (HLac) se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	HLac	Lac⁻	H₃O⁺
C_{inicial}	0,001	—	—
C_{transformado}	x	—	—
C_{formado}	—	x	x
C_{equilibrio}	0,001 - x	x	x

La expresión de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{Lac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HLac}]}$$

Sustituyendo:

$$8,4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,001 - x} \quad \text{se obtiene} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,88 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,23}$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

113. A partir de los valores de K_a que se indican, razona en qué sentido se desplazaría el equilibrio siguiente:



Datos: $K_a(\text{HF}) = 6,8 \cdot 10^{-4}$ y $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$

Para poder determinar en que sentido se desplaza la reacción se ha de tener en cuenta los valores de las constantes ácidas de cada uno de los ácidos implicados en el equilibrio. Comparando dichas constantes:

$$\frac{K_a(\text{HF})}{K_a(\text{HCN})} = \frac{6,8 \cdot 10^{-4}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^6$$

Esto quiere decir que el ácido fluorhídrico, HF, es un ácido mucho más fuerte que el ácido cianhídrico, HCN, lo que quiere decir que el HF tiene mayor tendencia el HCN para ceder un protón. Por lo tanto, el equilibrio propuesto se encuentra desplazado hacia la **izquierda**.

(O.Q.L. Canarias 2007)

114. Se tiene una disolución que contiene 2,45 g de la sal NaCN en 500 mL de agua. Calcula:

a) El pH de la disolución.

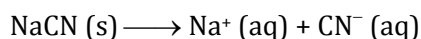
b) El porcentaje de sal hidrolizada.

Datos. $K_b(\text{CN}^-) = 2,04 \cdot 10^{-5}$.

a) Suponiendo que al disolver los 2,45 g NaCN no se produce variación apreciable de volumen, la concentración de la disolución NaCN es:

$$[\text{NaCN}] = \frac{2,45 \text{ g NaCN}}{500 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol NaCN}}{49 \text{ g NaCN}} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

La disolución del NaCN en agua produce la ionización de la sal:



De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{CN}^-] = [\text{NaCN}] = 0,1 \text{ M}$$

- El ion Na^+ , procede de la base fuerte NaOH, es muy débil y no se hidroliza.
- El ion CN^- , procede del ácido débil HCN, y se hidroliza produciendo iones OH^- que hacen que el pH de la disolución sea básico:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CN^-	HCN	OH^-
C_{inicial}	0,1	—	—
C_{transformado}	x	—	—
C_{formado}	—	x	x
C_{equilibrio}	0,1 - x	x	x

La expresión de la constante de ionización básica, K_b , es:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Sustituyendo:

$$2,04 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} \quad \text{se obtiene} \quad x = [\text{OH}^-] = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,42 \cdot 10^{-3}) = 2,85$$

La relación entre pH y pOH viene dada por:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Sustituyendo:

$$\text{pH} = 14 - 2,85 = \mathbf{11,15}$$

b) El grado de hidrólisis se define como:

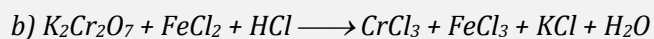
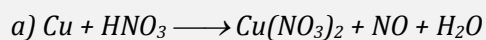
$$\alpha = \frac{\text{moles hidrolizados}}{\text{moles iniciales}}$$

Sustituyendo se obtiene:

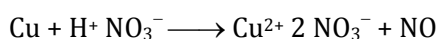
$$\alpha = \frac{x}{0,1} = \frac{1,42 \cdot 10^{-3}}{0,1} \rightarrow \alpha = 1,42\%$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

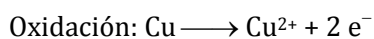
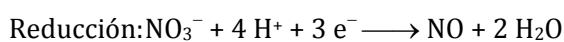
115. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:



a) La ecuación iónica inicial es:



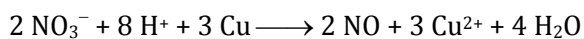
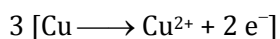
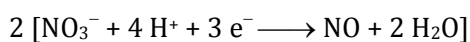
Las semirreacciones son:



NO₃⁻ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

Cu es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan (6 NO₃⁻) para equilibrar las cargas:



b) (Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2005)

(O.Q.L. Canarias 2007)

116. Escribe y ajusta las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:

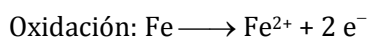
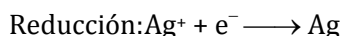
a) Si se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.

b) Si se mezcla una disolución de permanganato potásico en medio ácido con otra de cloruro de estaño.

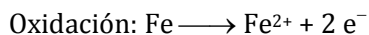
Datos. $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$.

a) Si se introduce una barra de Fe en una disolución de AgNO_3 , como $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^+ , se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Fe se oxida a Fe^{2+} .

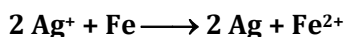
Las semirreacciones son:



Igualando el número de electrones intercambiados:

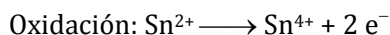
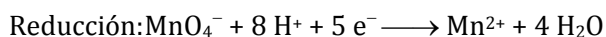


La reacción global es:

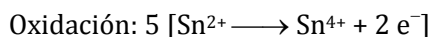
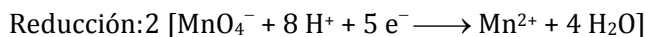


b) Si se mezcla una disolución de KMnO_4 en medio ácido con otra disolución de SnCl_2 , como $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, MnO_4^- , se comporta como agente oxidante y se reduce a Mn^{2+} , mientras que el Sn^{2+} se oxida a Sn^{4+} .

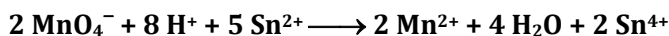
Las semirreacciones son:



Igualando el número de electrones intercambiados:

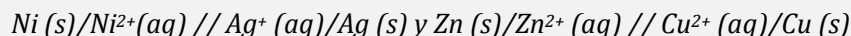


La reacción global es:



(O.Q.L. Canarias 2007)

117. Dadas las siguientes pilas cuyas notaciones son respectivamente:



Se pide:

a) Dibuja un esquema de cada una de las pilas indicando, en cada caso, la composición de la disolución que actúa como puente salino.

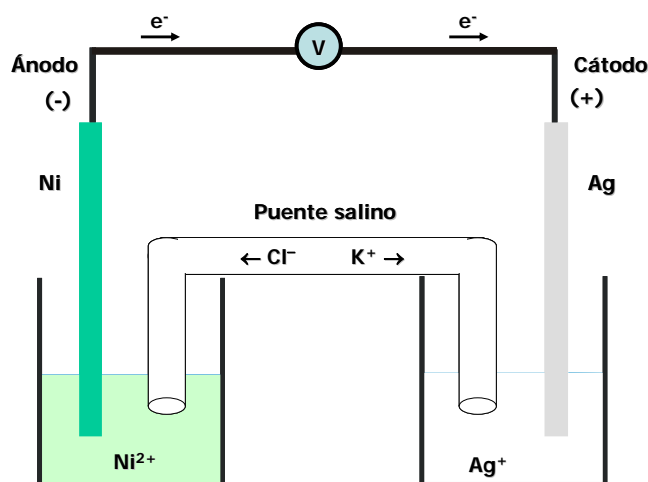
b) Indica en cada caso las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

c) Calcular la fem, E°_{cel} , de las celdas voltaicas indicadas.

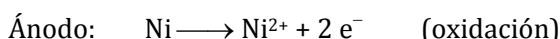
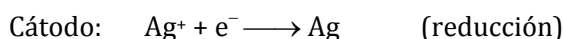
Datos. $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

▪ Para la célula $\text{Ni (s)}/\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) // \text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag (s)}$

a) Como $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Ag^+ , se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Ni se oxida a Ni^{2+} .



b) Las semirreacciones son:

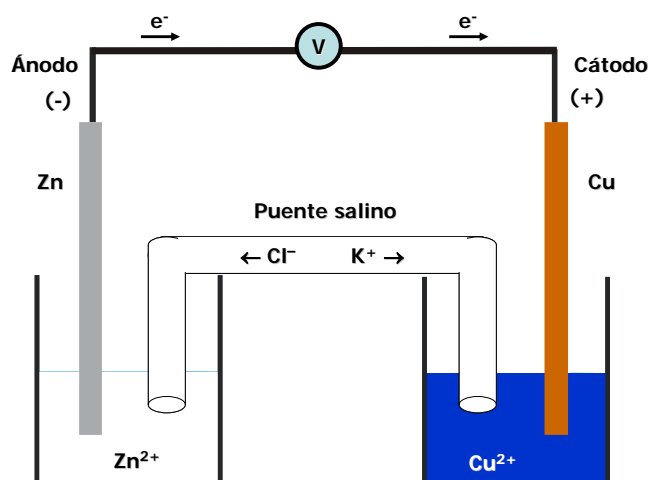


c) La fuerza electromotriz de la celda es:

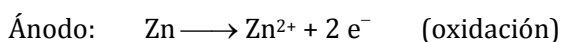
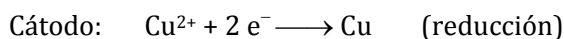
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{(\text{derecha})} - E^{\circ}_{(\text{izquierda})} = E^{\circ}_{(\text{cátodo})} - E^{\circ}_{(\text{ánodo})} = E^{\circ}_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E^{\circ}_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = 0,80 - (-0,25) = 1,15 \text{ V}$$

▪ Para la célula $\text{Zn (s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu (s)}$

a) Como $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Cu^{2+} , se comporta como agente oxidante y se reduce a Cu, mientras que el Zn se oxida a Zn^{2+} .



b) Las semirreacciones son:



c) La fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{(\text{derecha})} - E^{\circ}_{(\text{izquierda})} = E^{\circ}_{(\text{cátodo})} - E^{\circ}_{(\text{ánodo})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0,34 - (-0,76) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

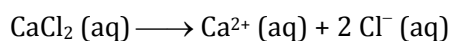
118. Se hace pasar una corriente de 0,452 A durante 1,5 h a través de una celda de electrólisis que contiene CaCl_2 fundido. Se pide:

a) Escribe las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo.

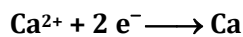
b) ¿Qué cantidad de calcio se deposita?

Dato. Constante $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

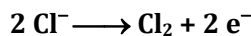
a) La disolución acuosa contiene CaCl_2 disociado en iones según la ecuación:



Los iones Ca^{2+} se dirigen hacia el **cátodo**, electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de reducción:



Los iones Cl^{-} se dirigen hacia el **ánodo**, electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación:



b) Para saber la cantidad de calcio que se deposita en el cátodo, antes hay que conocer la cantidad de electrones (culombios) que atraviesan la celda. Recordando que 1 F, la carga de 1 mol de electrones, es 96487 C:

$$0,452 \text{ A} \cdot 1,5 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} (\text{C}) \frac{1 \text{ F (mol de e}^{-})}{96487 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ F}} \frac{40 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = \mathbf{0,506 \text{ g Ca}}$$

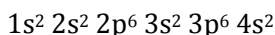
(O.Q.L. Canarias 2007)

119. La configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ corresponde a un ion dipositivo X^{2+} . Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál es el número atómico de X? ¿A qué periodo pertenece este elemento? ¿Cuántos electrones de valencia posee el elemento X?

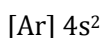
b) Que tipo de enlace formaría el elemento X con un elemento A cuya configuración electrónica fuera $1s^2 2s^2 2p^5$? ¿Por qué? Indica la fórmula del compuesto resultante.

a) La configuración electrónica asignada al ion X^{2+} indica que contiene 18 electrones, como se trata de un ion con dos cargas positivas quiere decir que ha perdido dos electrones, por lo que al átomo neutro le corresponde la configuración electrónica:



Sumando los electrones se obtiene que el número atómico es $Z = 20$.

Esta configuración electrónica también se puede escribir de forma abreviada como:



Que indica que tiene tres capas electrónicas completas, por lo que el elemento pertenece al **4º periodo** y posee **2 electrones de valencia**.

b) Si el elemento X pierde dos electrones y forma el ion X^{2+} adquiere una estructura electrónica de gas inerte, muy estable. Se trata de un elemento poco electronegativo.

Un elemento A con una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^5$ tiende a captar un electrón para conseguir una estructura electrónica de gas inerte $1s^2 2s^2 2p^6$, muy estable, y formar el ion A^- . Se trata de un elemento muy electronegativo.

Por tanto, entre ambos elementos se forma un **enlace iónico**, y de acuerdo con la condición de electroneutralidad se deben combinar dos iones A^- con un ion X^{2+} por lo que la fórmula del compuesto que resulta es **XA_2** .

(O.Q.L. Canarias 2007)

120. El volumen molar (cm^3/mol) de la plata sólida es 10,3. Sabiendo que sólo un 74% del volumen total de un trozo de plata metálica está ocupado por átomos de plata (suponiendo que el resto es espacio vacío que queda entre los átomos), calcula el radio de un átomo de plata.

Datos. $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $V_{\text{esfera}} = 4/3 \pi R^3$; $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

A partir del volumen molar se puede obtener el volumen que ocupa un átomo de plata:

$$10,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = 1,71 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}}$$

Como los átomos de plata sólo aprovechan el 74% del espacio de la red cristalina, el volumen efectivo que ocupa un átomo de plata es:

$$1,71 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}} \frac{74 \text{ cm}^3 \text{ efectivos}}{100 \text{ cm}^3 \text{ totales}} = 1,27 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{átomo}}$$

Si se considera que los átomos de plata son esféricos, el radio de los mismos es:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,27 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3}{4\pi}} = 1,446 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ m}} = \mathbf{1,446 \text{ \AA}}$$

(O.Q.L. Canarias 2007)

121. Responde, justificando las respuestas, a las siguientes cuestiones:

a) ¿Es el agua una sustancia polar o apolar?

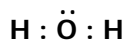
b) Indica cuáles de las siguientes sustancias son polares y cuáles apolares: Cl_2 , HCl , CO_2 , H_2S .

c) ¿Cuáles de las sustancias que se indican en el apartado b) son solubles en agua.

d) ¿Por qué el H_2O es un líquido en condiciones normales mientras que el H_2S es un gas? (Tener en cuenta las fuerzas intermoleculares).

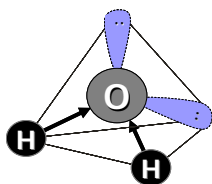
Para poder determinar si una sustancia es o no polar, es preciso dibujar su estructura de Lewis y aplicando el modelo RPECV se determina su geometría molecular. Conocida ésta y teniendo en cuenta las electronegatividades de los elementos enlazados ver la existencia de dipolos en la molécula y el momento dipolar resultante.

a) La estructura de Lewis del H_2O es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_2O es una molécula del tipo AX_2E_2 , con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el átomo de oxígeno, la geometría molecular es **angular**, con un ángulo de enlace menor que el de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la gran repulsión que provocan los dos pares solitarios. Según la bibliografía, el ángulo de enlace es de $104,5^\circ$.

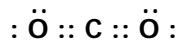
Al ser el oxígeno más electronegativo ($\chi = 3,44$) que el hidrógeno ($\chi = 2,20$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia el oxígeno, $H \rightarrow O$. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es angular, la resultante de éstos no es nula, por lo tanto, la molécula es **polar** (según la bibliografía, $\mu = 1,85$ D).



b) La molécula de cloro, Cl_2 , es una molécula **apolar**, ya que esta constituida por dos átomos iguales unidos por un enlace covalente.

■ La molécula de cloruro de hidrógeno, HCl , es una molécula **polar**, ya que esta constituida por dos átomos con diferente electronegatividad unidos por un enlace covalente.

■ La estructura de Lewis del CO_2 es:

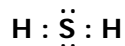


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el CO_2 es una molécula del tipo AX_2 , con número estérico 2, a la que corresponde una distribución lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares de electrones solitarios sobre el carbono, coinciden la distribución y forma de la molécula, por lo tanto ésta presenta una geometría molecular **lineal** con ángulos de enlace de 180° .

Al ser el oxígeno más electronegativo ($\chi = 3,44$) que el carbono ($\chi = 2,55$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia los átomos de oxígeno, $C \rightarrow O$. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es lineal, la resultante de ambos es nula, por tanto, la especie es **apolar**.

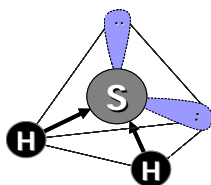


■ La estructura de Lewis del H_2S es:



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H_2S es una molécula del tipo AX_2E_2 , con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el azufre, la geometría molecular es **angular** con ángulos de enlace menores que los de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión provocada por los dos pares solitarios.

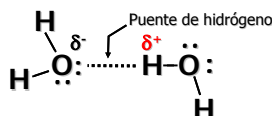
Al ser el azufre más electronegativo ($\chi = 2,58$) que el hidrógeno ($\chi = 2,20$), la molécula presenta dos dipolos dirigidos hacia los átomos de azufre, $\text{H} \rightarrow \text{S}$. Como los dos vectores momento dipolar son iguales y la geometría es angular, la resultante de éstos es distinta de cero, por tanto, la molécula es **polar** (según la bibliografía, $\mu = 0,97 \text{ D}$).



c) De las sustancias propuestas en el apartado anterior, sólo serán solubles en agua aquellas que sean polares ya que el agua es un disolvente muy polar. Por tanto, se disolverán en agua HCl y H_2S y forman respectivamente, los ácidos clorhídrico y sulfhídrico. Dicha se debe a la formación de **fuerzas intermoleculares de Van der Waals tipo dipolo-dipolo** entre las moléculas y las de agua. La intensidad de estas fuerzas aumenta con la polaridad de las sustancias.

d) El enlace de hidrógeno o por puentes de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

Teniendo en cuenta su posición dentro del grupo 16 del sistema periódico, el oxígeno es más pequeño y electronegativo ($r = 73 \text{ pm}$ y $\chi = 3,44$) que el azufre ($r = 104 \text{ pm}$ y $\chi = 2,58$). Este hecho determina que el H_2O pueda formar enlaces por puente de hidrógeno mientras que en el caso de H_2S eso no es posible. Esto determina que el H_2O quede en estado líquido.



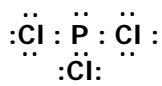
(O.Q.L. Canarias 2007)

122. Indica la hibridación del átomo central en cada uno de los siguientes compuestos, así como, la geometría de cada molécula:

a) PCl_3 ; b) BeCl_2 ; c) SiF_4 ; d) H_2S .

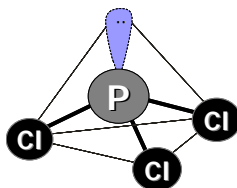
Para poder determinar la hibridación del átomo central de una molécula, es preciso dibujar su estructura de Lewis y a partir de la misma ver el número de pares de electrones que rodean al átomo central. Aplicando el modelo RPECV se determina su geometría molecular.

a) PCl_3



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el PCl_3 es una especie del tipo AX_3E con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central lo que supone la formación de **4 orbitales híbridos sp^3** .

Como existe un par de electrones solitario sobre el fósforo, la geometría molecular es de **pirámide triangular** con unos ángulos de enlace menores que los de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión provocada por el par de electrones solitarios. Según la bibliografía, los ángulos de enlace son de 100° .

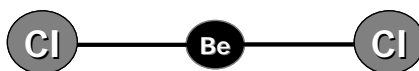


b) BeCl_2

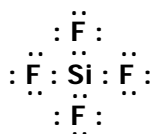


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el BeCl_2 es una especie del tipo AX_2 con número estérico 2, a la que corresponde una distribución lineal de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central lo que supone la formación de **2 orbitales híbridos sp** .

Al existir pares de electrones solitarios sobre el berilio, coinciden la distribución de pares de electrones sobre el átomo central y la geometría molecular que es **lineal** con unos ángulos de enlace de 180° .

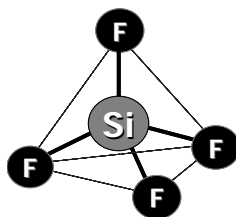


c) SiF_4

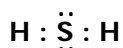


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el SiF_4 es una especie del tipo AX_4 con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central lo que supone la formación de **4 orbitales híbridos sp^3** .

Como no existen pares de electrones solitarios sobre éste, coinciden la distribución y la geometría molecular, que es **tetraédrica**, con ángulos de enlace de $109,5^\circ$.

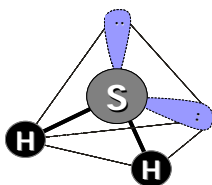


d) H₂S



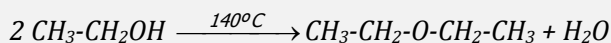
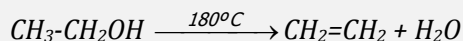
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV, el H₂S es una molécula del tipo AX₂E₂, con número estérico 4, a la que corresponde una distribución tetraédrica de los ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central lo que supone la formación de **4 orbitales híbridos sp³**.

Como existen dos pares de electrones solitarios sobre el azufre, la geometría molecular es **angular** con ángulos de enlace menores que los de un tetraedro ($109,5^\circ$) debido a la repulsión provocada por los dos pares solitarios.



(O.Q.L. Canarias 2007)

123. Los alcoholes cuando se calientan a unos 180°C en presencia de ácido sulfúrico, se deshidratan formando un alqueno, pero sin embargo, cuando el calentamiento es más moderado (140°C) se forma un éter:



Indica a qué tipo de reacciones, desde el punto de vista estructural, pertenece cada una de ellas. ¿Qué papel desempeña el ácido sulfúrico en ellas?

- En la primera reacción que tiene lugar a temperatura un poco mayor, se produce la eliminación del grupo OH de uno de los átomos de carbono y de un átomo de H del otro átomo de carbono que dan como resultado la formación de una molécula de H₂O. Por lo tanto, se trata de una **reacción de eliminación**.
- En la segunda reacción que tiene lugar a menor temperatura, se produce la unión de dos moléculas de etanol con pérdida de una molécula de H₂O. Por lo tanto, se trata de una **reacción de condensación**.

En ambos casos el ácido sulfúrico, H₂SO₄, se comporta como **agente deshidratante** ya que produce, en ambos casos, la eliminación de agua.

(O.Q.L. Canarias 2007) (O.Q.L. Canarias 2008)

124. La combustión completa de 3 g de un alcohol produce 7,135 g de CO_2 y 3,65 g de H_2O . Se sabe que dicho alcohol posee un átomo de carbono asimétrico (carbono quiral) y que en estado gaseoso 3 g del mismo ocupan 1,075 L a 25°C y 700 mm de Hg. Determinar su fórmula molecular y su fórmula estructural.

Datos. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$.

Suponiendo que en estado gaseoso el alcohol se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene la masa molar:

$$M_r = \frac{3 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25 + 273) \text{ K}}{700 \text{ mm Hg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1,075 \text{ L}} = 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

- El C contenido en el alcohol ROH se determina en forma de CO_2 :

$$\frac{7,135 \text{ g CO}_2}{3 \text{ g ROH}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{74 \text{ g ROH}}{1 \text{ mol ROH}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol ROH}}$$

- El H contenido en el alcohol ROH se determina en forma de H_2O :

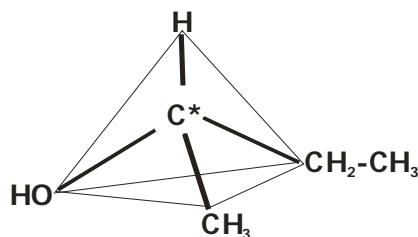
$$\frac{3,65 \text{ g H}_2\text{O}}{3 \text{ g ROH}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{74 \text{ g ROH}}{1 \text{ mol ROH}} = 10 \frac{\text{mol H}}{\text{mol ROH}}$$

- El O contenido en el alcohol ROH se determina por diferencia:

$$\frac{74 \text{ g ROH} - \left(4 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 10 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right)}{1 \text{ mol ROH}} \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1 \frac{\text{mol O}}{\text{mol ROH}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

A la vista de la fórmula molecular, se trata de un alcohol saturado de 4 carbonos, uno de los cuales es un carbono asimétrico, es decir, que tiene cuatro sustituyentes diferentes. Esa fórmula se corresponde con el **2-butanol**, cuya fórmula estructural es:



(O.Q.L. Canarias 2007)

125. Responde a las siguientes cuestiones:

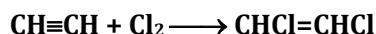
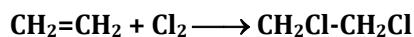
a) Indica un ejemplo de reacción de adición.

b) Formula y nombra dos isómeros de la pentan-2-ona (2-pentanona).

c) Indica si el 2-bromobutano presenta isomería geométrica o no. ¿Tendrá carbono quiral?

d) Indica qué tipo de isomería presenta el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno).

a) Ejemplos típicos de reacciones de adición son las halogenaciones de hidrocarburos insaturados:



b) La 2-pentanona tiene por fórmula semidesarrollada:



La **3-pentanona** es un isómero de posición: El **pentanal** es un isómero de función:

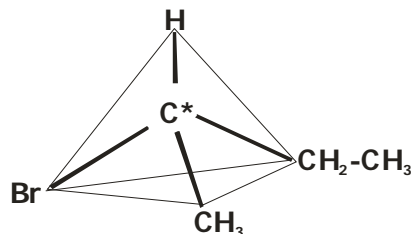


c) Para que una sustancia tenga isomería geométrica debe tener un doble enlace y el mismo átomo o grupo de átomos unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace. El 2-bromobutano:

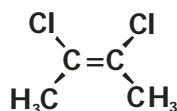


no posee ningún doble enlace, por lo que **no presenta isomería geométrica**.

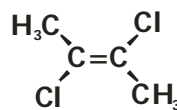
El 2-bromobutano sí que **tiene un carbono quiral o carbono asimétrico** ya que el átomo carbono al que va unido el átomo de bromo tiene los cuatro sustituyentes diferentes:



d) El 2,3-dicloro-2-buteno es un compuesto que presenta **isomería geométrica** ya que tiene un doble enlace y el mismo átomo o grupo de átomos unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace:



cis-2,3-dicloro-2-buteno

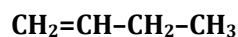


trans-2,3-dicloro-2-buteno

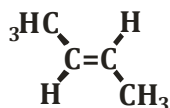
(O.Q.L. Canarias 2007)

126. Escribe la fórmula semidesarrollada y el nombre de todos los alquenos isómeros de fórmula molecular C_4H_8 . ¿Presenta alguno de ellos isomería geométrica?

El 2-buteno es un compuesto que presenta **isomería geométrica** ya que tiene un doble enlace y el mismo átomo o grupo de átomos unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace:



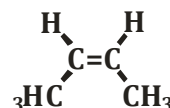
1-buteno



trans-2-buteno



metilpropeno (isobuteno)



cis-2-buteno

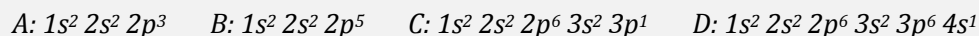
(O.Q.L. Canarias 2007)

127. Razona si los iones F^- y Na^+ son isoelectrónicos. En caso afirmativo, razonar cuál de las dos especies tendría mayor tamaño.

El F tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^5$, mientras que el Na tiene como configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Cuando se forma el ion fluoruro (F^-) gana un electrón quedando con la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$, mientras que el ion Na^+ pierde un electrón y queda con la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$. Luego se puede concluir que **sí son isoelectrónicos**. Para ver cuál es el de mayor tamaño se debe tener en cuenta que ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el ion F^- tiene 9 protones, mientras que el ion Na^+ tiene 11 protones. Además al alojar un electrón en la última capa en el ion F^- los electrones tienden al repelerse (son de la misma carga), por todo ello, al tener menos protones y más electrones el ion F^- tendrá mayor tamaño.

(O.Q.L. Canarias 2008)

128. Dados los siguientes elementos cuyas configuraciones son:



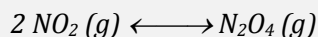
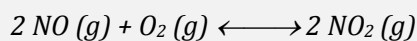
a) ¿Cuáles son las fórmulas de los compuestos que B puede formar con A, C y D?

b) ¿Qué tipo de enlace se produce en la formación de los compuestos del apartado anterior? Justifica la respuesta.

- El elemento B tiene 7 electrones en la capa más externa le hace falta un electrón para adquirir la configuración de gas noble. El elemento A tiene 5 electrones en la capa más externa en consecuencia tiene que compartir 3 electrones con otros tantos átomos del elemento B, luego la fórmula sería **AB₃** y se trataría de un compuesto **covalente**.
- Por su parte el elemento C como tiene 3 electrones en la capa de valencia puede cederlos para adquirir la configuración muy estable de gas inerte (un poco forzado) y por lo tanto el compuesto tiene de fórmula **CB₃** y se trataría de un compuesto **iónico**.
- Finalmente, como el elemento D tiene un electrón en la capa más externa tiende a cederlo y la fórmula sería **DB** y se trataría de un compuesto **iónico**.

(O.Q.L. Canarias 2008)

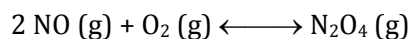
129. La formación del tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) se explica mediante las dos reacciones siguientes:



a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?

b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si se aumenta la concentración de oxígeno?

Sumando ambas reacciones se obtiene la reacción global:



La constante de equilibrio, K_1 , de la primera reacción es:

$$K_1 = \frac{[NO_2]^2}{[O_2] [NO]^2}$$

La constante de equilibrio, K_2 , de la segunda reacción es:

$$K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

La constante de equilibrio, K_3 , de la reacción global es:

$$K_3 = \frac{[N_2O_4]}{[O_2] [NO]^2}$$

Como se observa, $[NO_2]^2$ no aparece en la reacción global, por tanto, despejando este valor en K_1 y K_2 e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} [NO_2]^2 = K_1 [O_2] [NO]^2 \\ [NO_2]^2 = \frac{[N_2O_4]}{K_2} \end{array} \right\} \text{ se obtiene } K_1 \cdot K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[O_2] [NO]^2} = K_3$$

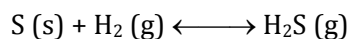
(O.Q.L. Canarias 2008) (O.Q.L. Canarias 2009)

130. El azufre funde a 119°C y hierve a 445°C . Escribe la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:

- a) 30°C
- b) 160°C
- c) 520°C

Los equilibrios correspondientes a la formación del H_2S a diferentes temperaturas son:

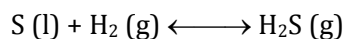
- a) 30°C



La constante de equilibrio, K_1 , de dicha reacción es:

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

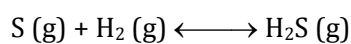
- b) 160°C



La constante de equilibrio, K_2 , de dicha reacción es:

$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

- c) 520°C



La constante de equilibrio, K_3 , de dicha reacción es:

$$K_3 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{S}} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

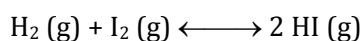
(O.Q.L. Canarias 2008)

131. Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400°C en un recipiente de 10 litros. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI. Calcula:

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

b) La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C.

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio



es:

	H ₂	I ₂	HI
n _{iniciales}	3,5	2,5	—
n _{transformados}	x	x	—
n _{formados}	—	—	2x
n _{equilibrio}	3,5 - x	2,5 - x	2x

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$2x = 4,5 \text{ moles} \quad \text{se obtiene} \quad x = 2,25 \text{ moles formados.}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{(3,5 - 2,25) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{(2,5 - 2,25) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{4,5 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,450 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = \frac{(0,450)^2}{(0,125) \cdot (0,025)} = \mathbf{64,8}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

$$K_p = K_c = \mathbf{64,8}$$

b) Si el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, el sistema se debería desplazar en el sentido en el que se anule la modificación realizada. Como el sistema ocupa el mismo volumen en productos y en reactivos, **el sistema no se desplaza y las concentraciones se hacen el doble.**

(O.Q.L. Canarias 2008)

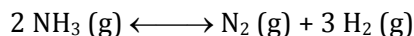
132. A 400°C y una presión total de 10 atm, el amoníaco (NH₃) contenido en un recipiente se encuentra disociado en sus elementos (H₂ e I₂) en un 80%.

a) Calcula el valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50% sin variar ni el volumen ni la temperatura.

b) La temperatura que debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80%, sin variar el volumen ni la presión aplicada en el apartado a).

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

El equilibrio correspondiente a la disociación del NH₃ es:



El grado de disociación, α , se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y de la cantidad inicial, n , es:

	NH ₃	N ₂	H ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	n α	—	—
n _{formado}	—	$\frac{1}{2}n \alpha$	$\frac{3}{2}n \alpha$
n _{equilibrio}	n (1 - α)	$\frac{1}{2}n \alpha$	$\frac{3}{2}n \alpha$
$n_t = n (1 - \alpha) + \frac{1}{2}n \alpha + \frac{3}{2}n \alpha = n (1 + \alpha)$			

Aplicando la ley de Dalton se calculan las presiones parciales:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n (1 - \alpha)}{n (1 + \alpha)} = 10 \frac{1 - 0,80}{1 + 0,80} = 1,11 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n \alpha}{2n (1 + \alpha)} = 10 \frac{0,80}{2 (1 + 0,80)} = 2,22 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n \alpha}{2n (1 + \alpha)} = 10 \frac{3 \cdot 0,80}{2 (1 + 0,80)} = 6,66 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2}$$

$$K_p = \frac{\left[p \frac{n \alpha}{2n (1 + \alpha)} \right] \left[p \frac{3n \alpha}{2n (1 + \alpha)} \right]^3}{\left[p \frac{n (1 - \alpha)}{n (1 + \alpha)} \right]^2} = \frac{27 p^2 \alpha^4}{16 (1 + \alpha)^2 (1 - \alpha)^2}$$

$$K_p = \frac{27 \cdot 10^2 \cdot 0,80^4}{16 (1 + 0,80)^2 (1 - 0,80)^2} = 533,3$$

La presión necesaria para que $\alpha = 50\%$ manteniendo V y T constantes es:

$$p = \sqrt{533,3 \frac{16 (1 + 0,50)^2 (1 - 0,50)^2}{27 \cdot 0,50^4}} = \mathbf{53,3 \text{ atm}}$$

b) Considerando comportamiento ideal y que V y n permanecen constantes se cumple que:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p_1}{RT_1} = \frac{10 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,181 \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$0,181 \text{ M} = \frac{53,3 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T_2} \quad \text{se obtiene} \quad \mathbf{T_2 = 3587 \text{ K}}$$

(O.Q.L. Canarias 2008)

133. Discute, razonadamente, las siguientes afirmaciones:

- a) Si se añade agua destilada a una disolución de $\text{pH} = 4$, aumenta la concentración de protones.
 b) Si se añade cloruro de amonio (NH_4Cl) a una disolución de $\text{pH} = 7$, disminuye el pH.

a) **Falso.** Al añadir agua a la disolución disminuye su concentración, y por tanto, también disminuye $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

b) Verdadero. El NH_4Cl es una sal procedente de ácido fuerte, HCl, y base débil, NH_3 . En ellas, la única especie que se hidroliza es el ion NH_4^+ :

Cl^- es la base conjugada del ácido fuerte HCl ($K_a = \infty$) y no se hidroliza.

NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 ($K_b > 0$):



Como se observa, aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$ por lo que el pH disminuye.

(O.Q.L. Canarias 2008)

134. Señala si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas Cuando a una disolución de amoníaco (NH_3) se le añade cloruro de amonio (NH_4Cl):

a) Aumenta el grado de disociación del amoníaco.
b) El pH disminuye.

La ecuación química correspondiente a la ionización del NH_3 en disolución acuosa es:



La expresión de la constante K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Si a la disolución de NH_3 se le añade NH_4Cl , una sal que se encuentra completamente disociada en iones:



de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume el NH_4^+ añadido, es decir, el NH_4^+ reacciona con los iones OH^- y se desplaza hacia la formación de NH_3 , por lo tanto al alcanzarse de nuevo el equilibrio se observa que:

$[\text{OH}^-]$ disminuye y $[\text{NH}_3]$ aumenta.

a) Aumenta el grado de disociación del NH_3 .

Falso. El equilibrio se ha desplazado hacia la formación de NH_3 .

b) El pH de la disolución disminuye.

Verdadero. El valor de $[\text{OH}^-]$ disminuye y según la relación:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta, y como $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, el pH de la disolución disminuye.

(O.Q.L. Canarias 2008)

135. Se disuelven 6,8 g de amoníaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) El volumen de ácido sulfúrico 0,10 M que se necesitará para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

Dato. K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{6,8 \text{ g NH}_3}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,8 \text{ M}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del NH_3 en disolución acuosa es:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	NH_3	NH_4^+	OH^-
Cinicial	0,8	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	0,8 - x	x	x

La expresión de la constante K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Sustituyendo:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,8 - x} \quad \text{se obtiene} \quad x = [\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Aplicando el concepto de pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (3,8 \cdot 10^{-3}) = 2,42$$

Como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, se tiene que:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,42 = \mathbf{11,58}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NH_3 y H_2SO_4 es:



El número de moles de NH_3 a neutralizar es:

$$20 \text{ mL NH}_3 \cdot 0,8 \text{ M} \cdot \frac{0,8 \text{ mol NH}_3}{10^3 \text{ mL NH}_3 \cdot 0,8 \text{ M}} = 0,016 \text{ mol NH}_3$$

Relacionando NH_3 con H_2SO_4 :

$$0,016 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,10 \text{ M}}{0,10 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,8 \text{ M}} = \mathbf{80 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,10 \text{ M}}$$

(O.Q.L. Canarias 2008)

136. En un laboratorio se tienen dos matraces, uno conteniendo 15 mL de HCl cuya concentración es 0,05 M y el otro 15 mL de ácido etanoico (CH_3COOH) de concentración 0,05 M. Calcula:

a) El pH de cada una de las dos disoluciones.

b) El volumen de agua que debe añadirse a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.

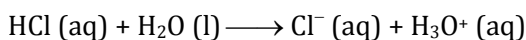
Dato. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

a) Se trata de dos disoluciones ácidas:

- una de HCl (ácido fuerte) completamente ionizado, y
- otra de CH_3COOH (ácido débil) parcialmente ionizado.

Como se dispone del mismo volumen de ambas disoluciones y las concentraciones iniciales respectivas son iguales, **la disolución de HCl tiene una mayor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ lo que hace sea más ácida.**

El HCl es un ácido fuerte completamente ionizado:



Haciendo un balance de materia se tiene que:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,05) = \mathbf{1,30}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del CH_3COOH en disolución acuosa es:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
C _{inicial}	0,05	—	—
C _{transformado}	x	—	—
C _{formado}	—	x	x
C _{equilibrio}	0,05 - x	x	x

La expresión de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Sustituyendo:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05 - x} \quad \text{se obtiene} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Aplicando el concepto de pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (9,4 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,03}$$

b) Como la disolución de HCl, es más ácida, es decir tiene mayor $[\text{H}_3\text{O}^+]$, es a la que hay que añadir agua hasta que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se iguale al de la disolución de CH_3COOH .

Los mmoles de H_3O^+ contenidos en la disolución de HCl son:

$$15 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M} \frac{0,05 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M}} = 0,75 \text{ mmol HCl}$$

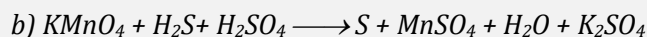
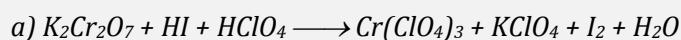
Considerando volúmenes aditivos y aplicando el concepto de molaridad:

$$\frac{0,75 \text{ mmol HCl}}{(15 + V) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mmol HCl}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

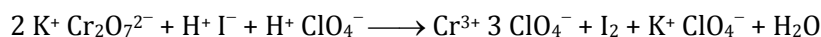
Se obtiene, **V = 783 mL H₂O**.

(O.Q.L. Canarias 2008)

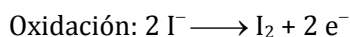
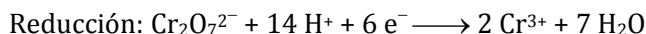
137. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:



a) La ecuación iónica inicial es:



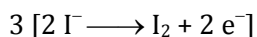
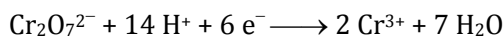
Las semirreacciones son:



$Cr_2O_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

I^- es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

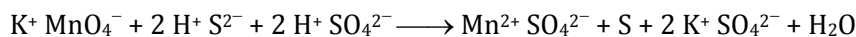
Igualando el número de electrones intercambiados:



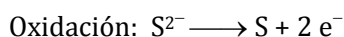
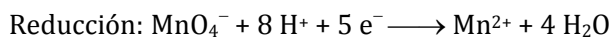
Añadiendo los iones que faltan ($8 ClO_4^-$ y $2 K^+$) para equilibrar las cargas:



b) La ecuación iónica inicial es:



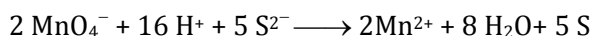
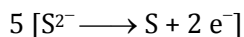
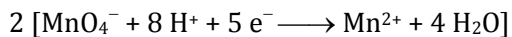
Las semirreacciones son:



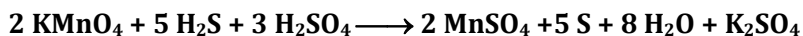
MnO_4^- es el oxidante, la especie que gana electrones y se reduce.

S^{2-} es el reductor, la especie que cede electrones y se oxida.

Igualando el número de electrones intercambiados:



Añadiendo los iones que faltan ($3 SO_4^{2-}$ y $2 K^+$) para equilibrar las cargas y simplificando la ecuación:



(O.Q.L. Canarias 2008)

138. De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifica cuáles reaccionarán espontáneamente con iones Cu^{2+} . Escribe las reacciones que se produzcan.

Datos: $E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

En cualquier reacción espontánea se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. En el caso de una reacción redox se cumple que:

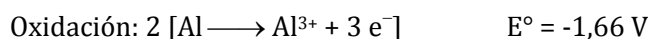
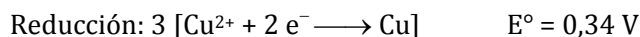
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cel}} < 0$$

Debe cumplirse, entonces, que en cualquier reacción redox $E^\circ_{\text{cel}} > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

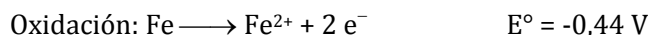
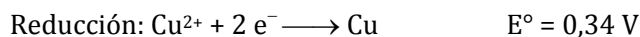
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cel}} &= E^\circ_{(\text{semicélula de reducción})} - E^\circ_{(\text{semicélula de oxidación})} = \\ &= E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = 0,34 - (-1,66) = 2,00 \text{ V} \end{aligned}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la **reacción es espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

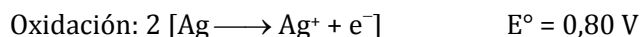
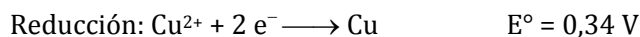
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cel}} &= E^\circ_{(\text{semicélula de reducción})} - E^\circ_{(\text{semicélula de oxidación})} = \\ &= E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,34 - (-0,44) = 0,10 \text{ V} \end{aligned}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la **reacción es espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

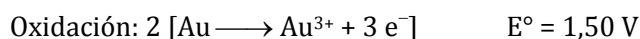
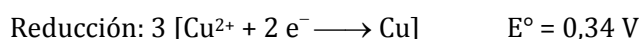
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cel}} &= E^\circ_{(\text{semicélula de reducción})} - E^\circ_{(\text{semicélula de oxidación})} = \\ &= E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,34 - (0,80) = -0,46 \text{ V} \end{aligned}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} < 0$, por lo tanto la **reacción no es espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

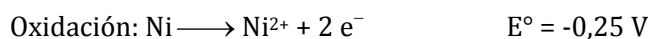
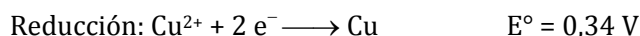
$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cel}} &= E^{\circ}_{(\text{semicélula de reducción})} - E^{\circ}_{(\text{semicélula de oxidación})} = \\ &= E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 0,34 - (1,50) = -1,16 \text{ V} \end{aligned}$$

Como se observa, $E^{\circ}_{\text{cel}} < 0$, por lo tanto la **reacción no es espontánea**.

- Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

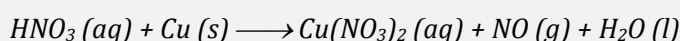
$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cel}} &= E^{\circ}_{(\text{semicélula de reducción})} - E^{\circ}_{(\text{semicélula de oxidación})} = \\ &= E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ V} \end{aligned}$$

Como se observa, $E^{\circ}_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la **reacción es espontánea**.

Por tanto, sólo reaccionarán (y se oxidarán) aquellos metales que tengan un potencial de reducción inferior a 0,34 V, es decir, Al, Fe y Ni.

(O.Q.L. Canarias 2008)

139. Considera la reacción:



a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.

b) ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?

a) Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2007.

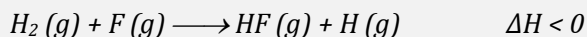


b) Relacionando Cu y NO:

$$2,50 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol NO}}{3 \text{ mol Cu}} \frac{22,4 \text{ L NO}}{1 \text{ mol NO}} = 0,59 \text{ L NO}$$

(O.Q.L. Canarias 2008)

140. En la reacción entre el flúor atómico y el hidrógeno molecular se libera energía:



Indica de forma razonada qué enlace es más fuerte, el H-H ó el H-F.

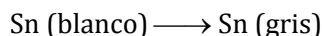
La reacción implica la rotura de un enlace H-H y la formación de un enlace H-F. Si se tiene en cuenta que el proceso es exotérmico, esto indica que la energía desprendida en la formación del enlace H-F es mayor que la que hay que aportar para romper el enlace H-H. Por tanto, se puede concluir que **el enlace H-F es más fuerte que en enlace H-H.**

(O.Q.L. Canarias 2008)

141. Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada "peste del estaño", donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento). A partir de los siguientes datos determina por debajo de qué temperatura se produce la peste del estaño:

	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)
Sn (blanco)	0,00	51,55
Sn (gris)	-2,09	44,14

Se trata de determinar la temperatura de equilibrio del proceso:



De acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

En el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$.

Los valores de ΔH° y ΔS° son respectivamente:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ_{(Sn, \text{gris})} - \Delta H^\circ_{(Sn, \text{blanco})} = -2,09 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ_{(Sn, \text{gris})} - S^\circ_{(Sn, \text{blanco})} = (44,14 - 51,55) = -7,41 \text{ J/K}$$

El valor de la temperatura de equilibrio es:

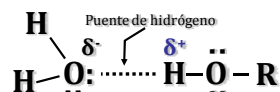
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-2,09 \text{ kJ}}{-7,41 \text{ J/K}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{282,05 \text{ K}}$$

Se obtiene $T = 282,05 \text{ K}$ ($8,9^\circ\text{C}$), por debajo de la cual se produce la "peste del estaño", Sn blanco se transforma espontáneamente en Sn gris.

(O.Q.L. Canarias 2008)

142. Explica por qué el propanol es más soluble en agua que el butano.

▪ El **propanol**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, es una sustancia que tiene covalente molecular, pero que además presenta un enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. El enlace de hidrógeno o por puentes de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



La formación de **enlaces de hidrógeno** entre las moléculas de propanol con las de agua explica la solubilidad del propanol en agua.

▪ El **butano**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, presenta enlace covalente molecular y no tiene momento dipolar permanente por lo que las únicas fuerzas intermoleculares que tiene son del tipo de dispersión de London y no existe la posibilidad de que interaccionen con las moléculas de agua que por el contrario son muy polares.

(O.Q.L. Canarias 2008)

143. Un compuesto orgánico está constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno. Si se queman totalmente 2,9 g de dicho compuesto se obtienen 6,6 g de CO₂ y 2,7 g de H₂O. Se pide:

a) Hallar la fórmula empírica y molecular del compuesto sabiendo que los 2,9 g ocupan un volumen de 1,2 L a 1 atm y 25°C.

b) Indica y nombra cuatro posibles fórmulas estructurales que correspondan al compuesto desconocido.

c) Sabiendo que la oxidación del compuesto desconocido da un ácido carboxílico y por reducción da un determinado alcohol, determina cuál es dicho compuesto.

Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando ésta obtener la fórmula empírica. Suponiendo que en estado gaseoso éste se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M_r = \frac{2,9 \text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273+25) \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 1,2 \text{ L}} = 59,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

■ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de CO₂.

$$\frac{6,6 \text{ g CO}_2}{2,9 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{59,1 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 3 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

■ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de H₂O:

$$\frac{2,7 \text{ g H}_2\text{O}}{2,9 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{59,1 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

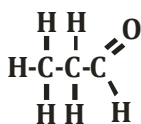
■ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{59,1 \text{ g X} - \left[3 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right] - \left[6 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right]}{1 \text{ mol X}} \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 1 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

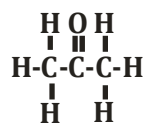
La fórmula molecular o verdadera es **C₃H₆O**.

Simplificando la anterior se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es **(C₃H₆O)_n**.

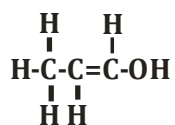
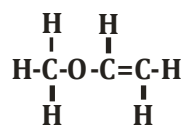
b) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos saturados, C_nH_{2n+2}, la fórmula general de los alcoholes saturados será C_nH_{2n+2}O, ya que un átomo de H se sustituye por un grupo OH. Para n = 3, la fórmula debería ser C₃H₈O, como se observa una diferencia de dos átomos de H entre la fórmula molecular obtenida y la del alcohol saturado, quiere decir que existe un doble enlace en la estructura, luego compuestos posibles podrían ser, entre otros, de un aldehído o de una cetona, de un alcohol o de un éter insaturados. Las fórmulas estructurales de cuatro compuestos compatibles con esa fórmula son:



Propanal o propionaldehído



Acetona o propanona

**1-Propen-1-ol****Metoxieteno**

c) Como por reducción del compuesto X se obtiene un alcohol, el compuesto X debe ser un aldehído o una cetona; pero si al oxidarlo se obtiene un ácido carboxílico debe tratarse de un aldehído, ya que la función oxigenada debe encontrarse en un átomo de carbono primario. Por lo tanto:

- **Compuesto X → Propanal**
- **Alcohol procedente de la reducción de X → 1-Propanol**
- **Ácido procedente de la oxidación de X → Propanoico**

(O.Q.L. Canarias 2008)

144. Responde a las siguientes cuestiones:

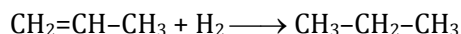
a) Escribe un ejemplo de reacción de adición.

b) Indica si el 2-bromobutano presenta isomería óptica o geométrica. Dibuja los correspondientes isómeros.

c) Escribe las fórmulas de todos los posibles isómeros de fórmula molecular C_4H_8 . Indica el nombre IUPAC de cada una de ellas.

a) Ejemplos de reacciones de adición pueden ser:

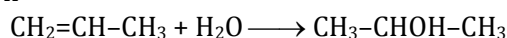
- hidrogenación



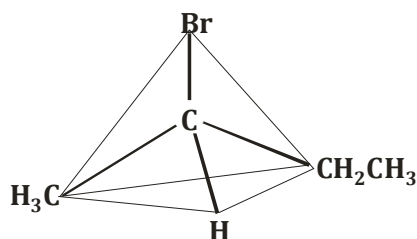
- halogenación



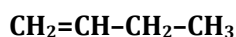
- hidratación



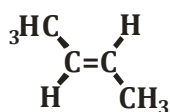
b) El **2-bromobutano** en su estructura presenta un carbono quiral o asimétrico, el carbono 2 lo que hace que este compuesto **posea isomería óptica**. Sin embargo, no presenta ningún doble enlace ni los carbonos unidos por el doble enlace tienen uno de los sustituyentes iguales por lo que este compuesto **no posee isomería geométrica**.



c) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, C_nH_{2n} , un compuesto con fórmula molecular C_4H_8 presenta una única insaturación (doble enlace) y los diferentes isómeros que presenta son:



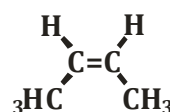
1-buteno



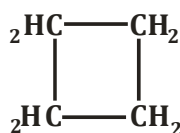
trans-2-buteno



metilpropeno



cis-2-buteno



ciclobuteno

(O.Q.L. Canarias 2008)

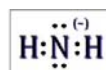
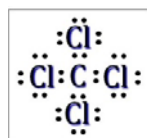
145. De acuerdo con el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) deducir la forma geométrica de las siguientes especies químicas:

a) CF_4

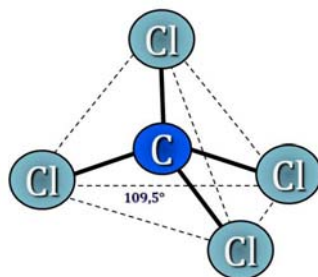
b) $GeBr_2$

c) $(NH_2)^-$

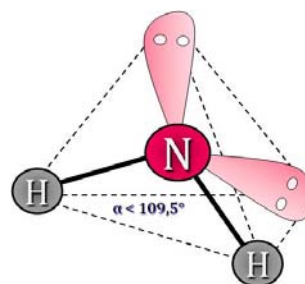
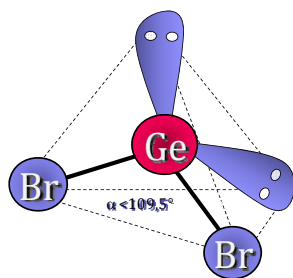
Las estructuras de Lewis de las especies dadas son:



a) De acuerdo con el modelo RPECV el CF_4 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_4 a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 4$ por lo que su disposición y geometría es TETRAÉDRICA ya que no existen pares de electrones solitarios sobre el átomo central.



b-c) De acuerdo con el modelo RPECV las especies $GeBr_2$ y $(NH_2)^-$ presentan una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E_2 a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 4$ por lo que su disposición es tetraédrica y la geometría es ANGULAR ya que sólo hay dos átomos unidos al átomo central.



(O.Q.L. Canarias 2009)

146. Dados los siguientes enlaces: Al-Cl; Cl-Cl; K-Cl.

- a) ¿Cuál de ellos es no polar (o apolar)?
 b) Solo uno de ellos representa un enlace iónico.
 c) Ordenar los enlaces por orden de polaridad creciente.

El orden creciente de la electronegatividad para los elementos dados es:

$$\chi_{\text{K}} < \chi_{\text{Al}} < \chi_{\text{Cl}}$$

Consultando la bibliografía, los valores de χ son:

$$\chi_{\text{K}} (0,82) < \chi_{\text{Al}} (1,61) < \chi_{\text{Cl}} (3,16)$$

Las diferencias de electronegatividad entre los elementos que forman los compuestos dados son:

Compuesto	Cl ₂	AlCl ₃	KCl
$\Delta\chi$	0,00	1,55	2,34

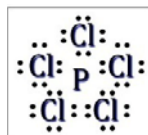
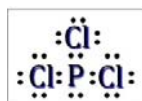
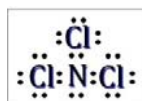
- a) El **enlace Cl-Cl no es polar** ya que se trata de un enlace entre átomos de un mismo elemento.
 b) El **enlace K-Cl es predominantemente iónico** ya que se trata de un enlace entre átomos de elementos con muy diferente electronegatividad, $\chi_{\text{K}} (0,82) \ll \chi_{\text{Cl}} (3,16)$.
 c) Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los elementos que forman el enlace tanto más polar es éste. El orden de polaridad creciente de los enlaces dados es:



(O.Q.L. Canarias 2009)

147. De las siguientes especies químicas que se indican: NCl₃, NCl₅, PCl₃ y PCl₅, todas existen menos una, ¿de qué especie se trata?

Las estructuras de Lewis de todas sustancias excepto el NCl₅ son:



La **molécula de NCl₅ no puede existir**, ya que el nitrógeno, un elemento del segundo periodo y del grupo 15 del sistema periódico, presenta configuración electrónica externa 2s² 2p³, pero no se puede hibridar, o en otras palabras, "expandir" su capa de valencia y ampliar su octeto, alojando más de ocho electrones en la misma ya que no tiene orbitales d disponibles en su capa de valencia.

(O.Q.L. Canarias 2009)

148. Dado el proceso en fase gaseosa $A + B \rightleftharpoons C$:

a) Establece la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p

b) Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?

c) Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción es:

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

Suponiendo que todas las especies en el equilibrio se encuentran en fase gaseosa, entonces:

$$\Delta v = 1 - (1 + 1) = -1$$

$$K_p = K_c (RT)^{-1}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier que dice que: "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

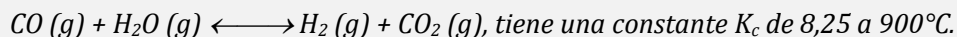
b) **Si se aumenta la temperatura**, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso endotérmico, **el sistema se desplaza hacia la formación de la especie C**.

c) **Si se aumenta la presión**, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso **el sistema se desplaza hacia la formación de la especie C**.

Las variaciones de presión (o volumen) son independientes de que el proceso sea exotérmico o endotérmico.

(O.Q.L. Canarias 2009)

149. La reacción:



En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H₂O a 900°C. Calcula en el equilibrio:

a) Las concentraciones de todos los compuestos;

b) La presión total de la mezcla.

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

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H ₂ O	H ₂	CO ₂
n _{inicial}	10	5	—	—
n _{transformado}	x	x	—	—
n _{formado}	—	—	x	x
n _{equilibrio}	10 - x	5 - x	x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$8,25 = \frac{\frac{x}{25} \cdot \frac{x}{25}}{\frac{10-x}{25} \cdot \frac{5-x}{25}} \quad \text{se obtiene} \quad x = 4,54 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{4,54 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,1816 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{(10 - 4,54) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,2184 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(5 - 4,54) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,0184 \text{ M}}$$

b) El concentración total la mezcla en el equilibrio es:

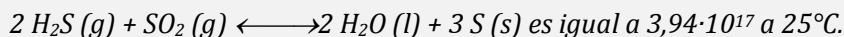
$$c_t = 0,1816 + 0,1816 + 0,2184 + 0,0184 = 0,6 \text{ M}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = c_t RT = 0,6 \text{ M} \cdot (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot (273 + 900) \text{ K} = \mathbf{57,7 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Canarias 2008)

150. La constante de equilibrio de la reacción:



Calcula el número de moles de cada gas en el equilibrio cuando se trata 1 mol de agua con exceso de azufre en un recipiente cerrado de 10 litros a 25°C.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 (p_{\text{SO}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton:

$$p_t = p_{\text{H}_2\text{S}} + p_{\text{SO}_2} \rightarrow \begin{cases} p_{\text{H}_2\text{S}} = 2p \\ p_{\text{SO}_2} = p \end{cases}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$3,94 \cdot 10^{17} = \frac{1}{(2p)^2 (p)} \quad \text{se obtiene} \quad p = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

El número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2p \cdot V}{RT} = \frac{2 (8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}) \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (273 + 25) \text{ K}} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{p \cdot V}{RT} = \frac{8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (273 + 25) \text{ K}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

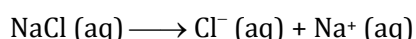
(O.Q.L. Canarias 2009)

151. a) Indica cómo será el pH de una disolución 1 M de NaCl; CH₃COONa; NH₄Cl y CH₃COONH₄.

Datos. $K_b (\text{NH}_3) = K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

b) En el caso de añadir gotas de NaOH 10⁻³ M a cada una de ellas, señalar cómo variará el pH. Justifica las respuestas.

a) En disolución acuosa el **NaCl** se encuentra disociado como:



Las reacciones de los iones con H₂O son:

Na⁺ es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH ($K_b = \infty$) por lo que no se hidroliza.

Cl⁻ es la base conjugada del ácido fuerte HCl ($K_a = \infty$) por lo que no se hidroliza.

El **NaCl** no se hidroliza, los iones H₃O⁺ y OH⁻ presentes en la disolución son los procedentes del agua, por lo que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$. La disolución resultante es **neutra** y el **pH = 7**.

▪ En disolución acuosa el **NaCH₃COO** se encuentra disociado como:



Las reacciones de los iones con H₂O son:

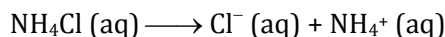
Na⁺ es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH ($K_b = \infty$) por lo que no se hidroliza.

CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH ($K_a > 0$).



En la **hidrólisis del NaCH_3COO** se producen iones OH^- , procedentes de la reacción con el agua del anión acetato, por lo tanto se trata de una hidrólisis **básica** y el **pH > 7**.

▪ En disolución acuosa el **NH_4Cl** se encuentra disociado como:



Las reacciones de los iones con H_2O son:

Cl^- es la base conjugada del ácido fuerte HCl ($K_a = \infty$) por lo que no se hidroliza.

NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 ($K_b > 0$).



En la **hidrólisis del NH_4Cl** se producen iones H_3O^+ procedentes de la reacción con el agua del catión amonio, por lo tanto se trata de una **hidrólisis ácida** y el **pH < 7**.

▪ En disolución acuosa el **$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$** se encuentra disociado como:



Las reacciones de los iones con H_2O son:

NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 ($K_b > 0$).



CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH ($K_a > 0$).



En la **hidrólisis del $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$** se producen tanto iones OH^- como iones H_3O^+ . Las concentraciones de los mismos en la disolución son idénticas, ya que la concentración inicial y las constantes de hidrólisis de los iones NH_4^+ y CH_3COO^- son iguales:

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Se trata de una hidrólisis **doble** y el **pH = 7**.

b) En disolución acuosa el **NaOH** , base fuerte, se encuentra disociado como:



▪ Al añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a la disolución de neutra de **NaCl** , aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución resultante, que se vuelve **básica** y el **pH > 7**.

▪ Al añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a la disolución básica de **NaCH_3COO** , aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución resultante, que sigue siendo **básica** y el **pH > 7**.

▪ Al añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a la disolución ácida de **NH_4Cl** , disminuye la concentración de iones H_3O^+ en la disolución resultante, que sigue siendo **ácida** y el **pH < 7**.

- Al añadir unas gotas de NaOH 10^{-3} M a la disolución de neutra de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución resultante, que se vuelve **básica** y el **pH > 7**.

(O.Q.L. Canarias 2009)

152. a) A un estudiante de química le piden la concentración de ácido láctico, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, en un vaso de leche. Para ello determina la concentración de iones hidronio obteniendo como resultado $3,09 \cdot 10^{-3}$ M. ¿Qué valor debería dar?

b) Le dicen que el pH de una taza de café (a 25°C) es 5,12. ¿Cuál será la concentración de iones hidronio en el café?

c) Si se mezclan 125 mL del café anterior con un volumen igual de leche, ¿cuál será el pH del café con leche obtenido?

Datos (25°C): Considera que la leche es una disolución acuosa y que toda su acidez se debe al ácido láctico y que éste es un ácido monoprótico. K_a (ácido láctico) = $1,40 \cdot 10^{-4}$. Suponer volúmenes aditivos.

a) La ecuación química correspondiente a la ionización del NH_3 en disolución acuosa es:



Suponiendo que la concentración inicial de la disolución es **c**, la tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$	H_3O^+
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	c - x	x	x

La expresión de la constante K_b es:

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Sustituyendo:

$$1,40 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,09 \cdot 10^{-3})^2}{c - 3,09 \cdot 10^{-3}} \quad \text{se obtiene} \quad c = 7,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

b) El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para un café cuyo pH = 5,12 es:

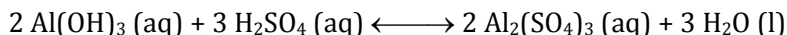
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,12} = 7,59 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

c) Si a la de leche (disolución de ácido láctico) se le añade café (ácido). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los H_3O^+ añadidos, es decir hacia la formación de ácido láctico sin disociar. No obstante, como $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{leche}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{café}}$ se puede considerar que el pH de la disolución resultante apenas disminuye y es el de la leche inicial.

(O.Q.L. Canarias 2009)

153. 100 mL de una disolución de H_2SO_4 se neutralizan con 25 mL de una disolución 2 M de $Al(OH)_3$ ¿Cuál será la concentración de H_2SO_4 ?

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre $Al(OH)_3$ y H_2SO_4 es:



El número de mmoles de $Al(OH)_3$ a neutralizar es:

$$25 \text{ mL } Al(OH)_3 \text{ 2 M} \frac{2 \text{ mmol } Al(OH)_3}{1 \text{ mL } Al(OH)_3 \text{ 2 M}} = 50 \text{ mmol } Al(OH)_3$$

Relacionando $Al(OH)_3$ con H_2SO_4 :

$$\frac{50 \text{ mmol } Al(OH)_3}{100 \text{ mL } H_2SO_4} \frac{3 \text{ mmol } H_2SO_4}{2 \text{ mmol } Al(OH)_3} = \mathbf{0,75 \text{ M}}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

154. A 25°C, una disolución 0,1 M de amoníaco tiene un pH de 11,12. Determina la constante de basicidad del amoníaco y la de acidez del ion amonio.

La ecuación química correspondiente a la ionización del NH_3 en disolución acuosa es:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	NH_3	NH_4^+	OH^-
Cinicial	0,1	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	0,1 - x	x	x

La expresión de la constante K_b es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene un pH = 11,12 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,12} = 7,59 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

El valor de $[OH^-]$ de dicha disolución es:

$$[OH^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,59 \cdot 10^{-12}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K_b = \frac{(1,32 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,76 \cdot 10^{-5}}$$

La constante de acidez del NH_4^+ se calcula mediante la expresión:

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{5,68 \cdot 10^{-10}}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

155. Los potenciales normales de reducción en condiciones estándar de los pares Cu^{2+}/Cu , Pb^{2+}/Pb y Zn^{2+}/Zn son respectivamente, 0,34 V, -0,13 V y -0,76 V.

a) Explica, escribiendo las reacciones correspondientes qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido.

b) Haz un esquema y escribe las reacciones de ánodo y cátodo de la pila formada por electrodos de Zn y Pb, así como el potencial de la pila.

a) En cualquier reacción espontánea se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. En el caso de una reacción redox se cumple que:

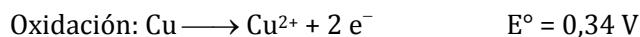
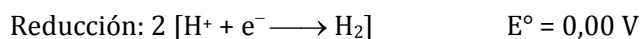
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cel}} < 0$$

Debe cumplirse, entonces, que en cualquier reacción redox $E^\circ_{\text{cel}} > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

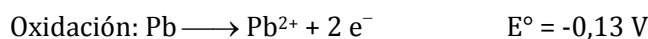
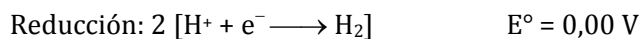
$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = (0,00) - (0,34) = -0,34 \text{ V}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} < 0$, por lo tanto la **reacción no es espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = (0,00) - (-0,13) = +0,13 \text{ V}$$

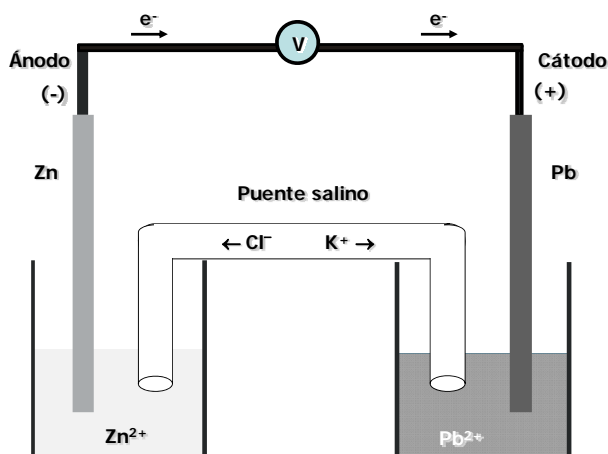
Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la **reacción es espontánea**.

▪ La reacción:

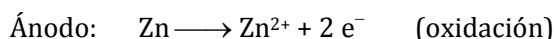
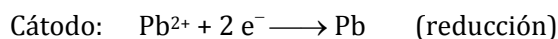


también será **espontánea**, ya que el potencial del par Zn^{2+}/Zn es menor que el del par Pb^{2+}/Pb y, por tanto, el potencial de la correspondiente célula será < 0 .

b) En la pila formada por los electrodos Pb^{2+}/Pb y Zn^{2+}/Zn , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, Pb^{2+} , se comporta como agente oxidante y se reduce a Pb, mientras que el Zn se oxida a Zn^{2+} .



Las semirreacciones son:



La fuerza electromotriz de la pila es:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{der.}} - E^{\circ}_{\text{izq.}} = E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} - E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = (-0,13) - (-0,76) = +0,63 \text{ V}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

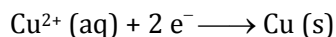
156. Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de AgNO_3 y de CuSO_4 , respectivamente. Calcula los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6 g de Cu

Datos. Masas atómicas: Cu = 63,55; Ag = 107,87

La disolución acuosa contiene CuSO_4 disociado en iones según la ecuación:



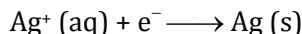
El ion Cu^{2+} se dirige hacia el cátodo, electrodo en el que **se reduce a Cu (s)**:



La disolución acuosa contiene AgNO_3 disociado en iones según la ecuación:



El ion Ag^{+} se dirige hacia el cátodo, electrodo en el que **se reduce a Cu (s)**:



Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, lo hacen los iones OH^{-} procedentes del agua que son más fáciles de oxidar.

Al estar en serie ambas cubas, la cantidad de electrones que pasan por ellas es la misma:

$$6 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,55 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Cu}} \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^{-}} \frac{107,87 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 20,4 \text{ g Ag}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

157. Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas: $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Indica razonadamente:

- a) ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente?
 b) ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?
 c) ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion ioduro?
 d) ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?

a) La **especie más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del Cl_2 , $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

b) La **forma reducida con mayor tendencia a oxidarse** es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del I^- , $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.

c) En cualquier reacción espontánea se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. En el caso de una reacción redox se cumple que:

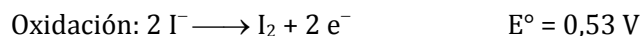
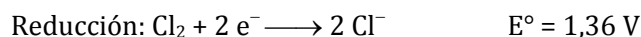
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cel}} < 0$$

Debe cumplirse, entonces, que en cualquier reacción redox $E^\circ_{\text{cel}} > 0$.

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:

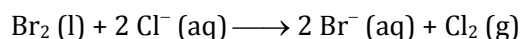


La fuerza electromotriz de la célula es:

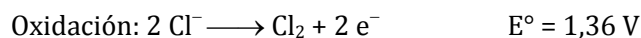
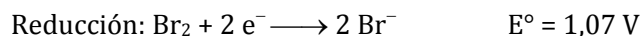
$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} - E^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = (1,36) - (0,53) = +0,83 \text{ V}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la **reacción es espontánea**.

d) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} - E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = (1,07) - (1,36) = -0,29 \text{ V}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} < 0$, por lo tanto la **reacción no es espontánea**.

(O.Q.L. Canarias 2009)

158. Una muestra de 20 g de latón (aleación de cinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 litros de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25°C.

a) Formula y ajusta la reacción o reacciones que tienen lugar.

b) Calcula la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en peso.

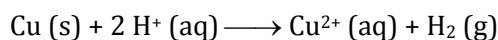
Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

a) En cualquier reacción espontánea se cumple que $\Delta G^\circ < 0$. En el caso de una reacción redox se cumple que:

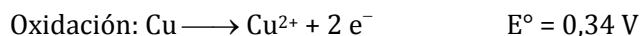
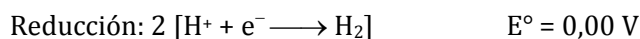
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cel}} < 0$$

Debe cumplirse, entonces, que en cualquier reacción redox $E^\circ_{\text{cel}} > 0$.

Se trata de determinar si son espontáneas las reacciones del HCl con los metales Cu y Zn:



Las reacciones en las semicélulas son:



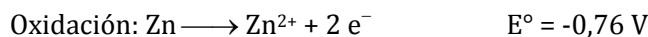
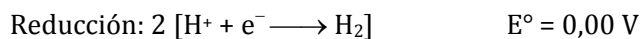
La fuerza electromotriz de la célula es:

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = (0,00) - (0,34) = -0,34 \text{ V}$$

Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} < 0$, por lo tanto la reacción entre HCl y Cu no es espontánea.



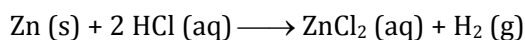
Las reacciones en las semicélulas son:



La fuerza electromotriz de la célula es:

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = (0,00) - (-0,76) = +0,76 \text{ V}$$

b) Como se observa, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$, por lo tanto la reacción entre HCl y Zn es espontánea y el H₂ desprendido se debe al Zn presente en la aleación:



Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H₂ obtenidos es:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2,8 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot (273+25) \text{ K}} = 0,115 \text{ mol}$$

Relacionando H₂ y Zn:

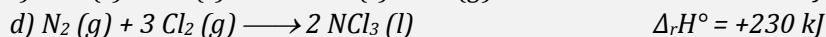
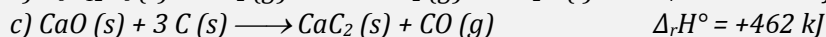
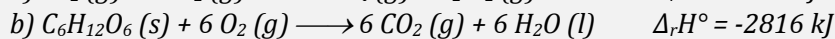
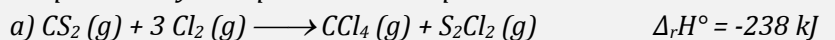
$$0,115 \text{ mol H}_2 \frac{1 \text{ mol Zn } 65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol H}_2 \ 1 \text{ mol Zn}} = 7,5 \text{ g Zn}$$

La composición del latón es:

$$\frac{7,5 \text{ g Zn}}{20 \text{ g latón}} 100 = 37,5\% \text{ Zn} \quad (100 - 37,5) = 62,5\% \text{ Cu}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

159. En cuál de los procesos que se indican tiene lugar un cambio espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a temperaturas altas.



El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de ΔG . Éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \rightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

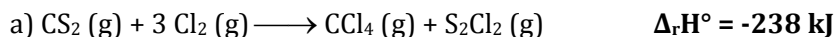
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, entonces el valor de ΔG depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T:

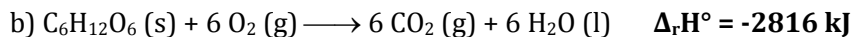
- Si T es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$ y el proceso es no espontáneo
- Si T es baja, $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ y el proceso es espontáneo

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, el valor de ΔG depende del valor de T:

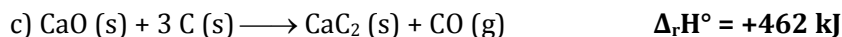
- Si T es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ y el proceso es espontáneo
- Si T es baja, $|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G > 0$ y el proceso es no espontáneo.



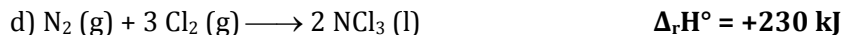
En esta reacción, $\Delta_r S^\circ < 0$, ya que hay menos moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a bajas temperaturas**.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ > 0$, ya que hay más moles de gas y líquido en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a cualquier temperatura**.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ > 0$, ya que hay más moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a altas temperatura**.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ < 0$, ya que hay menos moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es no espontánea a cualquier temperatura**.

(O.Q.L. Canarias 2009)

160. En el punto de ebullición normal de un líquido se encuentran en equilibrio el líquido y el vapor y la presión parcial del vapor es de 1 atm. La presión sobre el líquido es de 1 atm, y tanto el líquido como el vapor se encuentran en estado estándar. A partir de los datos que se aportan, estimar la temperatura de ebullición del etanol.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
CH ₃ OH (l)	-238,64	127,00
CH ₃ OH (g)	-201,20	238,00

El equilibrio correspondiente a la vaporización del metanol es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH (g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_3\text{OH (l)}} = -201,20 - (-238,64) = 37,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_{\text{vap}} S^\circ = S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH (g)}} - S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH (l)}} = 238,00 - 127,00 = 111,00 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso se viene determinada por su valor de ΔG° , que a su vez se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G^\circ = 0$, lo permite calcular la temperatura del equilibrio líquido-vapor:

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ - T\Delta_{\text{vap}} S^\circ = 0$$

$$T = \frac{37,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{111 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 337,3 \text{ K} \rightarrow \mathbf{64,3^\circ\text{C}}$$

(O.Q.L. Canarias 2009)

161. En una reacción del tipo $A + B \longrightarrow C$ se obtiene experimentalmente que la ecuación de la velocidad es $v = k [A] [B]$, donde $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$. Se pide:

a) Explica que representa cada uno de los términos de la ecuación $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?

c) Indica de forma razonada tres formas para aumentar la velocidad de la reacción.

a) En la ley de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

k es la constante de velocidad

E_a es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.

A es el factor preexponencial que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada

R es la constante de los gases

T es la temperatura absoluta.

b) El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, como el orden parcial respecto a cada reactivo es 1, el orden total de la reacción es 2.

c) La ecuación de velocidad es $v = k [A] [B]$

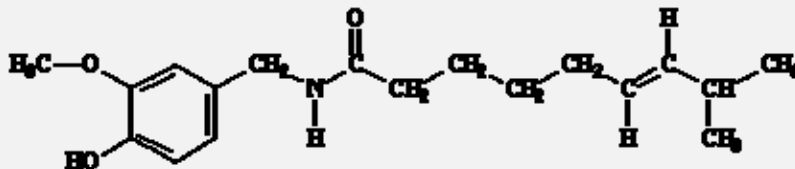
▪ Si **se aumenta [A] o [B]** el valor de v aumenta.

▪ De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, si **se aumenta la temperatura** aumenta el valor de k y con ello el valor de v .

▪ Si **se añade un catalizador** el valor de v aumenta.

(O.Q.L. Canarias 2009)

162. Los pimientos rojos disponen de compuestos químicos que además de transmitir su sabor picante también son capaces de matar bacterias. Uno de los componentes químicos aislados del pimiento rojo es la capsaicina cuya estructura se indica:



En la estructura de la capsaicina, indica:

- ¿Cuántos carbonos con hibridación sp^3 hay?
- ¿Cuántos enlaces π (π)?
- La configuración del doble enlace de la cadena carbonada ¿es cis o trans?

a) Los átomos de carbono que sólo tienen enlaces simples presentan hibridación sp^3 . En este caso hay **nueve átomos de carbono con hibridación sp^3** .

b) Los enlaces π se dan entre átomos que se unen mediante un doble o triple enlace. En este caso hay cinco dobles enlaces, tres en el anillo bencénico, uno en el grupo carbonilo y otro entre átomos de carbono C3 y C4 de la cadena carbonada. Hay en total **cinco enlaces π** .

c) Como los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos a los átomos de carbono que forman el doble enlace se encuentran en posiciones alejadas, la configuración es **trans**.

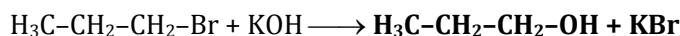
(O.Q.L. Canarias 2009)

163. Completa las siguientes reacciones, indicando que tipo de reacciones se trata:

- $H_3C-CH_2-CH_2-Br + KOH \longrightarrow$
- $H_3C-CH_2-COOH + CH_3OH \longrightarrow$
- $H_3C-CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow$
- $\longrightarrow H_3C-CH=CH_2 + HCl$

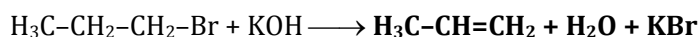
a) La reacción propuesta presenta dos posibilidades:

- KOH en medio acuoso



Se trata de una **reacción de sustitución**.

- KOH en medio alcohólico



Se trata de una **reacción de eliminación**.

- $H_3C-CH_2-COOH + CH_3OH \longrightarrow H_3C-CH_2-COO-CH_3 + H_2O$

Se trata de una **reacción de eliminación**.

- $H_3C-CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow H_3C-CH_2-CH_2-OH$

Se trata de una **reacción de adición**.

- $CH_3-CHCl-CH_3 \longrightarrow H_3C-CH=CH_2 + HCl$

Se trata de una **reacción de eliminación**.

(O.Q.L. Canarias 2009)

164. El análisis elemental de una determinada sustancia orgánica da el siguiente resultado:

$C = 52,17\%$; $H = 13,04\%$; $O = 34,79\%$. Se pide:

a) Determinar la fórmula empírica de dicho compuesto.

b) ¿Qué dato nos haría falta para poder establecer la fórmula molecular? Podrías indicar algún método que permita su determinación.

c) Si la fórmula empírica coincide con la molecular indica las posibles estructuras del compuesto y nómbralos.

d) ¿Cuál de ellas tendría el mayor punto de ebullición?

Datos. Masas atómicas: $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

a) Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left. \begin{array}{l} 52,17 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 4,348 \text{ mol C} \\ 13,04 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 13,04 \text{ mol H} \\ 34,79 \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 2,174 \text{ mol O} \end{array} \right\} \text{dividiendo por } 2,174 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{4,348 \text{ mol C}}{2,174 \text{ mol O}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol O}} \\ \frac{13,04 \text{ mol H}}{2,174 \text{ mol O}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \end{array} \right.$$

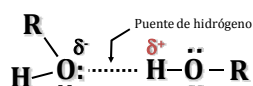
La fórmula empírica o sencilla que se obtiene es **C₂H₆O**.

b) Sería necesario conocer la **masa molar** de la sustancia problema. Un método para la determinación de la misma, sería **medir la densidad de la sustancia en fase vapor**.

c) Si la fórmula molecular de esta sustancia es C₂H₆O, dos posibles estructuras para esta sustancia serían:



d) El compuesto con mayor punto de ebullición es aquel cuyas moléculas son capaces de unirse entre sí mediante enlaces de hidrógeno.



El enlace de hidrógeno o por puentes de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

(O.Q.L. Canarias 2009)

165. Responder de forma razonada a las siguientes cuestiones:

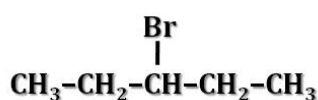
a) De los compuestos, 3-Bromopentano y 2-Bromopentano ¿Cuál de ellos presentará isomería óptica?

b) ¿Qué tipo de isomería presentará el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno).

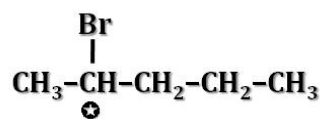
c) Escribir la fórmula desarrollada y nombrar los posibles isómeros de compuesto de fórmula molecular C_4H_8 .

d) El metacrilato de metilo ó plexiglás (2-metilpro-2-enoato de metilo) es un polímero sintético de interés industrial. Escribe su fórmula desarrollada, indica a qué grupo funcional pertenece y señala si presenta isomería geométrica.

a) Presentará isomería óptica el compuesto que tenga un carbono asimétrico (⊛):

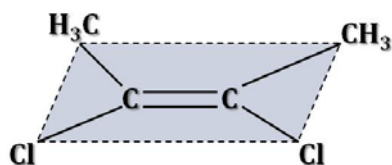


3-Bromopentano

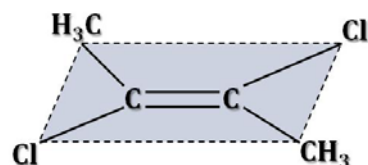


2-Bromopentano

b) Presentará **isomería geométrica**, y sus configuraciones son:

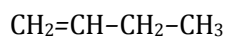


cis-2,3-dicloro-2-buteno

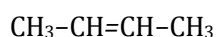


trans-2,3-dicloro-2-buteno

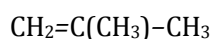
c) El C_4H_8 es un hidrocarburo insaturado (alqueno) que posee un doble enlace. Los posibles isómeros son:



1-buteno

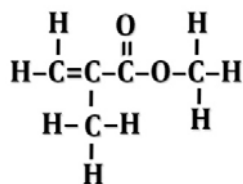


2-buteno (isómeros cis y trans)



2-metil-1-propeno

d) El 2-metil-2-propenoato de metilo es un éster insaturado y su fórmula desarrollada es:



No presenta isomería geométrica ya que aunque tiene un doble enlace entre carbonos, éstos no tienen unido a ellos el mismo grupo.

(O.Q.L. Canarias 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de ASTURIAS

1. Al reaccionar estaño con ácido nítrico, el estaño se transforma en dióxido de estaño y se desprende óxido de nitrógeno (II), siendo $\Delta H_r = -50 \text{ kJ}$.

a) Escribe y ajusta la reacción.

b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1 kg de la misma se obtiene 0,382 kg de dióxido de estaño calcula el porcentaje de estaño en la aleación.

c) Calcula la cantidad de calor que se desprende si reaccionan 20 g de estaño con 40 g de ácido nítrico.

(O.Q.L. Asturias 2001)

2. a) Calcula el pH y el grado de disociación del ácido acético en una disolución que es simultáneamente 0,1 M en ácido acético y 0,05 M en ácido clorhídrico.

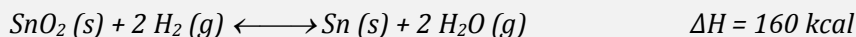
Dato. K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

b) Si el pH de una disolución de cloruro de amonio es 5,2; calcula la concentración de cloruro de amonio y el grado de hidrólisis.

Dato. K_b (amoníaco) = $1,75 \cdot 10^{-5}$.

(O.Q.L. Asturias 2001)

3. Dada la reacción:



- a) Calcula la constante K_c a 500°C para el equilibrio anterior sabiendo que una mezcla de las cuatro sustancias dio en equilibrio 0,1 moles de agua y 0,1 moles de hidrógeno molecular en un recipiente de 1 L.
- b) ¿Cuánto vale la constante K_p ?
- c) Si se añaden 3 g de hidrógeno molecular al equilibrio anterior, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de las sustancias en el equilibrio?
- d) Si se aumenta la temperatura, ¿se formará más agua? Contesta de forma razonada.
- e) Si se disminuye la presión, ¿se obtendrá más cantidad de agua o por el contrario se obtendrá más cantidad de hidrógeno?

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2} = \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2} = 1$$

b) La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

$$K_p = K_c = 1$$

c) Si se añaden a la mezcla en equilibrio 3 g de H_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de H_2O .

El número de moles de H_2 añadido es:

$$3 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 1,5 \text{ mol H}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	H_2	H_2O
n_{inicial}	1,6	0,1
$n_{\text{transformado}}$	2x	—
n_{formado}	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	1,6 - 2x	0,1 + 2x

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio K_c y teniendo en cuenta que el volumen es 1 L:

$$\frac{(0,1 + 2x)^2}{(1,6 - 2x)^2} = 1 \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,375 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{(1,6 - 2 \cdot 0,375) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,85 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,1 + 2 \cdot 0,375) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,85 \text{ M}$$

d) Si **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un **proceso endotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, hacia **la formación de H₂O**, por tanto **la cantidad de H₂O aumenta**.

e) Si **disminuye la presión**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la misma cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio permanece inalterado, por tanto **la cantidad de H₂O permanece constante**.

(O.Q.L. Asturias 2001)

4. El agua fluorada, utilizada para prevenir la caries dental, suele contener alrededor de 1 ppm de ion F⁻, es decir, 1 g de F⁻ por cada 10⁶ g de agua.

a) ¿Cuál será la concentración molar del ion fluoruro?

b) Si se tiene un agua dura en la que existe una concentración de iones Ca²⁺ 10⁻⁴ M, ¿se formará precipitado en el proceso de fluoración?

c) Si se añade una concentración 10⁻² M de ácido fluorhídrico. ¿Qué ocurrirá? ¿Cuánto valdrá ahora la solubilidad?

Dato. $K_{ps}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$.

(O.Q.L. Asturias 2004)

5. La morfina, un poderoso analgésico, es una base débil con un $pK_b = 5,79$. Representando la morfina por "Mor" y su ácido conjugado como "H-Mor" y sabiendo que la morfina es poco soluble en agua, pero el nitrato de morfina (H-MorNO₃) es una sal muy soluble, calcula:

a) El pH de una disolución 2 M de nitrato de morfina.

b) La concentración de morfina de la disolución anterior.

(O.Q.L. Asturias 2004)

6. Una muestra de 3,00 g de una aleación de cromo se disolvió en ácido, de modo que todo el cromo se oxidó a CrO₄²⁻. Este ion se redujo a Cr³⁺ en medio básico, para lo cual se necesitaron 3,09 g de Na₂SO₃. El ion SO₃²⁻, que actuó como reductor, se oxidó a SO₄²⁻.

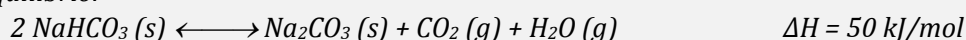
a) Escribe la ecuación iónica ajustada correspondiente a la reducción del CrO₄²⁻.

b) ¿Cuántos moles de CrO₄²⁻ reaccionaron con el Na₂SO₃.

c) ¿Qué riqueza en cromo tenía la aleación inicial?

(O.Q.L. Asturias 2004)

7. Se introdujo cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente vacío. A 120°C se estableció el siguiente equilibrio:



cuando la presión era 1720 mmHg. Calcula:

- Las presiones parciales del CO_2 y H_2O en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p .
- Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.
- Si se añade 1 g de NaHCO_3 , ¿qué le ocurrirá a la cantidad de CO_2 ?
- Si se quiere obtener más cantidad de agua, ¿qué se puede hacer?
- ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio si se añade un catalizador?

(O.Q.L. Asturias 2005)

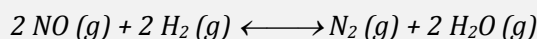
8. Se prepara una disolución de ácido acético añadiendo agua hasta que el $\text{pH} = 3,0$. El volumen final de la disolución es 0,400 L. Calcula:

- La concentración molar del ácido en la disolución y la cantidad de ácido que contenía la misma.
- El grado de disociación. Escriba el equilibrio que tiene lugar.
- El volumen de disolución 1,00 M de hidróxido de sodio necesario para neutralizar totalmente la disolución.

Dato. K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

(O.Q.L. Asturias 2005)

9. Dada la siguiente reacción:



Calcula:

- La variación de entalpía estándar, así como el valor de esa entalpía para la reacción de 20 g de NO.
- ¿Se trata de una reacción espontánea?
- Si para la reacción anterior se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	$[\text{NO}]$ mol/L	$[\text{H}_2]$ mol/L	v_0 (mol/L·s)
1	0,1	0,1	$1,35 \cdot 10^{-2}$
2	0,2	0,1	$2,70 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,2	$5,40 \cdot 10^{-2}$

Calcula la ecuación de velocidad, la constante cinética y la velocidad cuando $[\text{NO}] = [\text{H}_2] = 0,15$ M.

Datos. ΔH_f° (kJ/mol): $\text{NO} (\text{g}) = 90,4$; $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -241,8$.

S° (J/mol·K): $\text{NO} (\text{g}) = 211$; $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 188,7$; $\text{H}_2 (\text{g}) = 131$; $\text{N}_2 (\text{g}) = 192$.

(O.Q.L. Asturias 2005)

10. El ácido acético se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

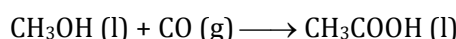
a) Escribe y ajusta la reacción anterior.

b) Indica si la reacción es exotérmica o endotérmica.

c) Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol de riqueza 87% con 30 kg monóxido de carbono de riqueza 70%. El rendimiento de la reacción es del 80%.

Datos. ΔH_f° (kJ/mol): metanol = -238; ácido acético = -485; monóxido de carbono = -110.

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre CH_3OH y CO es:



b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ] - [\Delta_f H_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ + 2 \Delta_f H_{\text{CO}}^\circ] = \\ &= 1 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \frac{-485 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}} - \left[1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{-238 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} + 1 \text{ mol CO} \frac{-110 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H_r^\circ = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada reactivo es:

$$\begin{aligned} 50 \cdot 10^3 \text{ g CH}_3\text{OH} \cdot 87\% \frac{87 \text{ g CH}_3\text{OH}}{100 \text{ g CH}_3\text{OH} \cdot 87\%} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} &= 1359,4 \text{ mol CH}_3\text{OH} \\ 30 \cdot 10^3 \text{ g CO} \cdot 70\% \frac{70 \text{ g CO}}{100 \text{ g CO} \cdot 70\%} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} &= 750 \text{ mol CO} \end{aligned}$$

La relación molar es:

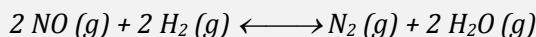
$$\frac{1359,4 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{750 \text{ mol CO}} = 1,8$$

Como la relación molar es > 1 quiere decir que sobra CH_3OH , por lo que **CO es el reactivo limitante** que determina la cantidad de CH_3COOH formado y el calor desprendido en la reacción con un rendimiento del 80%:

$$750 \text{ mol CO} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CO}} \frac{80 \text{ mol CH}_3\text{COOH} (\text{reales})}{100 \text{ mol CH}_3\text{COOH} (\text{teóricos})} \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -8,22 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

(O.Q.L. Asturias 2006)

11. Dada la siguiente reacción:



A partir de los datos de la tabla:

Experiencia	$[\text{NO}]_0$ mol/L	$[\text{H}_2]_0$ mol/L	v_0 (mol/L·s)
1	0,15	0,15	0,0025
2	0,15	0,30	0,0050
3	0,30	0,15	0,0100

a) Calcula la ecuación de velocidad y el orden de la reacción.

b) Para la reacción anterior, en un recipiente de 10 L a 800 K, se encierra 1 mol de NO (g) y 1 mol de H₂. Cuando se alcanza el equilibrio se hallan presentes 0,30 moles de monóxido de nitrógeno. Calcula:

b1) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.

b2) El valor de las constantes K_c y K_p .

b3) La presión parcial de cada uno de los compuestos en el equilibrio.

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

a) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$r = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$$

Sustituyendo los valores de las experiencias realizadas:

$$r_1 = k (0,15)^a (0,15)^b = 0,0025$$

$$r_2 = k (0,15)^a (0,30)^b = 0,0050$$

$$r_3 = k (0,30)^a (0,15)^b = 0,0100$$

Relacionando las velocidades:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k (0,15)^a (0,30)^b}{k (0,15)^a (0,15)^b} = \frac{0,0050}{0,0025} = 2 \quad \text{se obtiene} \quad 2^b = 2 \longrightarrow b = 1$$

$$\frac{r_3}{r_1} = \frac{k (0,30)^a (0,15)^b}{k (0,15)^a (0,15)^b} = \frac{0,0100}{0,0025} = 4 \quad \text{se obtiene} \quad 2^a = 4 \longrightarrow a = 2$$

El **orden total de la reacción** es $(a + b) = (2 + 1) = 3$.

El valor de constante de velocidad se puede obtener a partir de los valores obtenidos en uno de los experimentos (por ejemplo, el 1):

$$k = \frac{0,0025}{(0,15)^2 (0,15)} = 0,741 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$r = 0,741 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO	H ₂	N ₂	H ₂ O
$n_{\text{iniciales}}$	1	1	—	—
$n_{\text{transformados}}$	2x	2x	—	—

n _{formados}	—	—	x	2x
n _{equilibrio}	1 - 2x	1 - 2x	x	2x

A partir del número de moles de NO en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$1 - 2x = 0,3 \text{ moles} \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,35 \text{ moles formados.}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}] = [\text{H}_2] = \frac{0,3 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,03 \text{ M}}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,035 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{2x}{V} = \frac{2 (0,35 \text{ mol})}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,07 \text{ M}}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2} = \frac{0,035 \cdot (0,07)^2}{(0,03)^2 \cdot (0,03)^2} = \mathbf{211,7}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = -1$$

$$K_p = 211,7 \cdot (0,082 \cdot 800)^{-1} = \mathbf{3,23}$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales ejercidas por los diferentes gases son:

$$p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2} = \frac{0,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 800 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{1,97 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{0,35 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 800 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{2,30 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,7 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 800 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{4,59 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Asturias 2006)

12. Se disuelven 3 g de ácido acético en 500 mL de agua obteniéndose una disolución cuyo pH = 2,87. Calcula:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio.

b) La constante de disociación del ácido acético.

c) El porcentaje de ácido acético ionizado.

d) El volumen de disolución de hidróxido de sodio 10^{-3} M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

(O.Q.L. Asturias 2006)

13. Se usa el término de roca caliza para nombrar a aquella formada principalmente por carbonato de calcio. Normalmente son rocas de origen sedimentario formadas a partir de los depósitos de esqueletos carbonatados en los fondos de los océanos. Cuando tienen alta proporción de carbonato de magnesio se denominan dolomitas. La roca se disuelve lentamente en las aguas aciduladas por lo que el agua de lluvia, océanos y ríos (ligeramente ácidas) provoca la disolución de la caliza, creando un tipo de meteorización característica denominada kárstica o cárstica. En Asturias, en especial en la zona oriental, podemos encontrar bellos ejemplos de estas formaciones cársticas. Las calizas tienen innumerables aplicaciones industriales siendo quizás la más importante la obtención de cemento.

Al laboratorio de la cementera de Aboño (Gijón) ha llegado una muestra de mineral calizo para determinar su riqueza en carbonato cálcico. Una muestra de 0,490 g se disuelve en 50,0 mL de HCl 0,150 M. Esto supone un exceso de ácido y éste consume en una valoración 4,85 mL de NaOH 0,125 M.

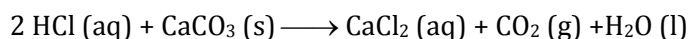
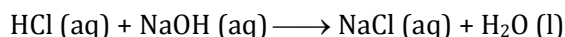
a) ¿Cuál es el porcentaje de carbonato cálcico que contiene la muestra?

b) ¿Qué volumen de dióxido de carbono se desprende, en condiciones estándar, al disolver los 0,490 gramos de muestra?

c) Describe el procedimiento experimental para valorar el exceso de HCl con NaOH. Señala razonadamente cuál será el indicador más adecuado como indicador del punto final de esta volumetría.

<u>Indicador</u>	<u>Intervalo de viraje</u>
Rojo de metilo	4,4-6,2
Azul de bromotimol	6,0-7,6
Fenolftaleína	8,2-9,8

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a la reacción del HCl con NaOH y CaCO₃ son, respectivamente:



▪ El número total de moles de HCl que reaccionan con ambas bases es:

$$50 \text{ mL HCl } 0,15 \text{ M} \frac{0,15 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL HCl } 0,15 \text{ M}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

▪ El número total de moles de HCl en exceso que reaccionan con NaOH es:

$$4,85 \text{ mL NaOH } 0,125 \text{ M} \frac{0,125 \text{ mol NaOH}}{10^3 \text{ mL NaOH } 0,125 \text{ M}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 6,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

▪ El número total de moles de HCl que reaccionan con CaCO₃ es:

$$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl (total)} - 6,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl (exceso)} = 6,89 \cdot 10^{-3} \text{ HCl}$$

Relacionando HCl con CaCO₃:

$$6,89 \cdot 10^{-3} \text{ HCl} \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{2 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 0,345 \text{ g CaCO}_3$$

Relacionando CaCO₃ con caliza se obtiene la riqueza:

$$\frac{0,345 \text{ g CaCO}_3}{0,490 \text{ g caliza}} 100 = \mathbf{70,3\% \text{ CaCO}_3}$$

b) Relacionando CaCO₃ con CO₂:

$$0,345 \text{ g CaCO}_3 \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2$$

La ecuación de estado de los gases ideales permite calcular el volumen de gas:

$$V = \frac{3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273+25)}{1 \text{ atm}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = \mathbf{84,3 \text{ L CO}_2}$$

(O.Q.L. Asturias 2008)

14. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta las pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.

En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:

a) A concentraciones equimoleculares de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, ¿cuál debe ser la concentración de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ para que el potencial de la pila galvánica formada por los pares $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, sea igual a cero?

b) Determine la constante de equilibrio a 25°C para la reacción del apartado anterior.

c) Se hace pasar una corriente de 400 mA durante 20 minutos, a través de una disolución que contiene nitrato de plata y nitrato de hierro (II) en concentraciones 1 M de cada sal. ¿Qué metal y en qué cantidad se deposita en el cátodo? Razona la respuesta. ¿Qué reacción tiene lugar en el ánodo?

Datos. Potenciales estándar de electrodo: $E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$.

1 Faraday = $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

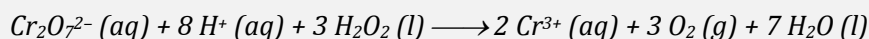
(O.Q.L. Asturias 2008)

15. El peróxido de hidrógeno puro es un líquido viscoso casi incoloro y extremadamente corrosivo. Normalmente se utiliza en disoluciones acuosas diluidas que hay que manejar con guantes y protección para los ojos.

El peróxido de hidrógeno puede actuar tanto como oxidante como reductor, aunque es más común su comportamiento como oxidante. No obstante, frente a oxidantes más fuertes que él actúa como reductor.

El peróxido de hidrógeno tiene una aplicación importante en la restauración de pinturas antiguas. Uno de los pigmentos blancos favoritos era un carbonato básico mixto de plomo, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Trazas de sulfuro de hidrógeno del ambiente hacen que este compuesto blanco se convierta en sulfuro de plomo (II) negro, con lo que la pintura oscurece. La aplicación de peróxido de hidrógeno oxida este sulfuro a sulfato de plomo (II) blanco, con lo que se restaura el color correcto de la pintura.

En medio ácido, el anión dicromato oxida el peróxido de hidrógeno a oxígeno gaseoso reduciéndose a Cr^{3+} (aq) y se convierte en oxígeno molecular. La ecuación química ajustada correspondiente al proceso es:



Se tratan 100 mL de una disolución 2,0 M de dicromato de potasio con un exceso de peróxido de hidrógeno en medio ácido. El oxígeno resultante de esta reacción se recoge en un recipiente de 2,0 L a 20°C que contiene, inicialmente, una mezcla de hidrógeno y nitrógeno a 2,0 atm de presión y una composición en volumen del 60% de hidrógeno y el 40% de nitrógeno. En la mezcla gaseosa final se hace saltar una chispa eléctrica que provoca la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno, elevándose la temperatura de la mezcla a 120°C.

Calcula:

a) La cantidad de agua que se ha formado.

b) La presión parcial de cada componente y la presión total de la mezcla gaseosa a 120°C, si después de haber hecho saltar la chispa eléctrica todas las sustancias se encuentran en fase gaseosa.

a) Relacionando $K_2Cr_2O_7$ con H_2O :

$$100 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \text{ } 0,2 \text{ M} \frac{0,2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{10^3 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \text{ } 0,2 \text{ M}} \frac{7 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \frac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = \mathbf{25,2 \text{ g } H_2O}$$

b) El número de moles de O_2 producidos a partir del H_2O_2 que reacciona es:

$$100 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \text{ } 0,2 \text{ M} \frac{0,2 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{10^3 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \text{ } 0,2 \text{ M}} \frac{3 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 0,6 \text{ mol } O_2$$

A partir de la ley de Dalton se pueden calcular las presiones parciales de la mezcla de N_2 y H_2 que contiene el recipiente en el que se inyecta el O_2 formado. También, de acuerdo con la ley de Avogadro, la composición volumétrica de la mezcla de gases proporciona la composición molar, así:

$$40\% \text{ vol } N_2 \longrightarrow y_{N_2} = 0,4$$

$$60\% \text{ vol } H_2 \longrightarrow y_{H_2} = 0,6$$

Las presiones parciales respectivas son:

$$p_{N_2} = p \cdot y_{N_2} = 2 \text{ atm} \cdot 0,4 = 0,8 \text{ atm}$$

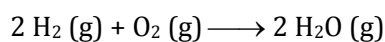
$$p_{H_2} = p \cdot y_{H_2} = 2 \text{ atm} \cdot 0,6 = 1,2 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas es:

$$n = \frac{0,8 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+20) \text{ K}} = 0,067 \text{ mol N}_2$$

$$n = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+20) \text{ K}} = 0,1 \text{ mol H}_2$$

Al saltar una chispa en la mezcla de N₂, H₂ y O₂ se produce la combustión del H₂ de acuerdo con la ecuación:



La relación molar entre H₂ y O₂ es:

$$\frac{0,1 \text{ mol H}_2}{0,6 \text{ mol O}_2} < 2$$

lo cual quiere decir sobra O₂ que queda sin reaccionar y que se consume completamente H₂ que es el **reactivo limitante** que determina la cantidad de H₂O que se forma.

La cantidad de O₂ consumido es:

$$0,1 \text{ mol H}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol H}_2} = 0,05 \text{ mol O}_2$$

La cantidad de O₂ sobrante es:

$$0,6 \text{ mol O}_2 (\text{inicial}) - 0,05 \text{ mol O}_2 (\text{consumido}) = 0,55 \text{ mol O}_2 (\text{sobrante})$$

La cantidad de H₂O formada es:

$$0,1 \text{ mol H}_2 \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2} = 0,1 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial ejercida por cada gas a 120°C es:

$$p_{\text{N}_2} = \frac{0,067 \text{ mol N}_2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+120) \text{ K}}{2 \text{ L}} = \mathbf{1,07 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,55 \text{ mol O}_2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+120) \text{ K}}{2 \text{ L}} = \mathbf{8,86 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,067 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+120) \text{ K}}{2 \text{ L}} = \mathbf{1,61 \text{ atm}}$$

(O.Q.L. Asturias 2008)

16. La descomposición térmica del hidrógenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que ésta "suba" al hornear el pan.

a) Ajusta la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

b) Calcula el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos:

Compuesto	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Hidrógenocarbonato de sodio (s)	-947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	-1131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	-393,5	213,6
Agua (g)	-241,8	188,7

c) Determina los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c , a 25°C.

d) Si se calientan a 25°C 100 g de hidrógenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2L de capacidad:

d-1) ¿Qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en dicho recipiente cuando se alcance el equilibrio?

d-2) ¿Qué masa de hidrógenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

Suponer en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

Datos. Constante de los gases $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(O.Q.L. Asturias 2009)

17. El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción entre el NH_3 (aq) y el HNO_3 (aq) a temperatura ambiente, que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo.

En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260°C, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno (I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.

a) Calcula el pH de la disolución de amoníaco, utilizada para la formación del nitrato de amonio, sabiendo que 2 g de amoníaco, se disuelven en agua enrasando en un matraz aforado de 500 mL.

b) Escribe y ajusta la reacción de la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido.

c) Calcula la cantidad de nitrato de amonio del 90% de pureza necesario para producir 200 mL de agua a 20°C y 1 atmósfera de presión.

Dato. Constante de basicidad: K_b (amoníaco) = $1,8\cdot 10^{-5}$.

(O.Q.L. Asturias 2009)

18. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de cinc), según el proceso:

[1] sulfuro de cinc + oxígeno \longrightarrow óxido de cinc + dióxido de azufre

[2] dióxido de azufre + oxígeno \longrightarrow trióxido de azufre

[3] trióxido de azufre + agua \longrightarrow ácido sulfúrico

a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53% de sulfuro de cinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? Densidad del ácido sulfúrico 1,19 g·cm⁻³.

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20°C y 3 atm?

c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?

d) En la reacción [2] se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.

e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción [2] son 0,55 a 600 K y 1,5 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades. ¿cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

Datos. Constante de los gases $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

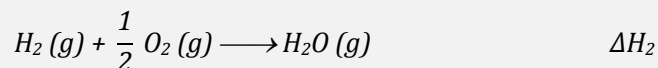
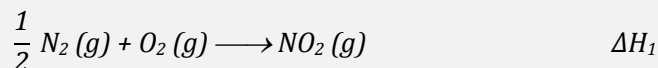
(Este problema fue propuesto en O.Q.N. Murcia 2000)

(O.Q.L. Asturias 2009)

OLIMPIADAS de QUÍMICA de LA RIOJA

1. La hidracina líquida, N_2H_4 , se utiliza como propulsor de cohetes.

a) Escribe la ecuación química para la formación de la hidracina a partir de sus elementos, y utilizando las ecuaciones químicas de combustión siguientes:



Obtén una ecuación en la cual la entalpía de formación de hidracina $\Delta_f H^\circ$ se exprese en términos de ΔH_1 , ΔH_2 y ΔH_3 .

b) En un cohete, la hidracina líquida reacciona con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno y vapor de agua. Escribe la ecuación química ajustada para esta reacción.

c) Calcula la entalpía de reacción $\Delta_r H^\circ$ para la reacción escrita en el apartado (b).

Datos.

	$N_2H_4 (l)$	$H_2O_2 (l)$	$H_2O (g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	50,6	-187,8	-285,8

d) Calcula $\Delta_r H^\circ$ para la reacción del apartado (b) a partir de las energías de disociación de enlace:

Energía de disociación de enlace (kJ/mol)

N-N	N=N	N≡N	N-H	O-O	O=O	O-H
167	418	942	386	142	494	459

e) ¿Cuál de los valores calculados de $\Delta_r H^\circ$ (en los apartados (c) y (d)) será más preciso? Justifica tu respuesta.

f) Calcula la temperatura máxima de los gases de la combustión si toda la energía generada en la reacción se invierte en elevar la temperatura de estos gases.

Datos. Capacidades caloríficas ($J mol^{-1} ^\circ C^{-1}$): $N_2 (g) = 29,1$; $H_2O (g) = 33,6$.

(O.Q.L. La Rioja 2009)

2. Una muestra de 10 g de un mineral que tiene 60% de cinc se hace reaccionar con una disolución de ácido sulfúrico del 96% y densidad $1823 kg m^{-3}$. Calcula:

a) La cantidad de sulfato de cinc producido.

b) El volumen de hidrógeno obtenido, si las condiciones del laboratorio son $25^\circ C$ y 740 mmHg de presión.

c) El volumen de la disolución de ácido sulfúrico necesario para la reacción.

d) Repite los apartados anteriores para el caso en el que el rendimiento de la reacción no fuera el 100%, como se considera allí, sino el 75%.

(O.Q.L. La Rioja 2009)

