

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- En el equilibrio: $C(s) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ}$. Indica, razonadamente, como se modificará el equilibrio cuando se realicen los siguientes cambios:

- Una disminución de la temperatura.**
- La adición de C (s).**
- Una disminución de la presión de $H_2(g)$, manteniendo la temperatura constante.**

Solución:

a) Ante cualquier alteración externa sobre los factores que intervienen en un equilibrio químico, se cumple el principio de Le Chatelier. Luego, si se disminuye la temperatura (se retira calor del sistema) en el proceso indicado, el sistema reacciona desprendiendo calor, y por ser la reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) La adición de C (s) al sistema no afecta al equilibrio por no modificarse su concentración mientras exista sólido presente.

c) Disminuir la presión del $H_2(g)$, manteniendo constante la temperatura, es aumentar el volumen en el que se encuentra y, por ello, disminuir su concentración, por lo que el sistema evoluciona, para alcanzar un nuevo equilibrio, en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

PROBLEMA 1.- Para la obtención del tetracloruro de carbono según:



- Calcula el calor de reacción a presión constante, a $25^\circ C$ y en condiciones estándar.**
- ¿Cuál es la energía intercambiada en la reacción anterior, en las mismas condiciones, cuando se forma un litro de CCl_4 cuya densidad es $1,4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$?**

DATOS: $\Delta H_f^\circ(CS_2) = 98,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(CCl_4) = -135,40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(S_2Cl_2) = -59,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(S) = 32 \text{ u}$.

Solución:

- a) Teniendo presente que la entalpía de los elementos químicos es cero, la variación de entalpía de la reacción se halla de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ(CCl_4) + \Delta H_f^\circ(S_2Cl_2) - \Delta H_f^\circ(CS_2) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = -135,40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 59,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 98,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -293,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- b) Multiplicando los moles de compuesto contenidos en 1 L por la entalpía de reacción se obtiene la energía intercambiada:

$$1,4 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ mol } CCl_4}{154 \text{ g } CCl_4} \cdot \frac{-293,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CCl_4} = -2.671,82 \text{ kJ}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -293,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $-2.671,82 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 2.- Calcula:

- El pH de la disolución que resulta de mezclar 250 mL de HCl 0,1 M con 150 mL de NaOH 0,2 M. Se supone que los volúmenes son aditivos.**
- La riqueza de un NaOH comercial, si 30 g necesitan 50 mL de H_2SO_4 3 M, para su neutralización.**

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

Solución:

a) Se produce una reacción de neutralización entre un ácido y una base fuertes, siendo la estequiometría de la reacción 1 a 1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base. Luego, determinando el número de moles de cada reactivo puede conocerse cuál de ellos es el limitante y, por tanto, la concentración de ácido o base en exceso de ahí el pH de la disolución resultante.

Moles de ácido: $n(HCl) = M \cdot V = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,025 \text{ moles}$.

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

El ácido es el reactivo limitante, el que reacciona totalmente, quedando 0,005 moles de base sin reaccionar, que al encontrarse en un volumen total de disolución de 0,4 L, proporciona a la disolución una concentración de: $[\text{NaOH}] = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,4 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$, y al ser la base fuerte y encontrarse totalmente ionizada, esa es también la concentración de iones hidróxidos, por lo que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{10^{-14}}{0,0125} = 12,1.$$

b) La reacción de neutralización es: $2 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, lo que pone de manifiesto que 2 moles de base reaccionan con un mol de ácido. Luego, determinando los moles de ácido consumidos se conocen los moles de base, su masa y de ella la riqueza de la base comercial.

Moles de ácido: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,150 \text{ moles}$, necesitándose de base para la neutralización 0,3 moles, a los que corresponden la masa:

$$0,3 \text{ moles} \cdot 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 12,0 \text{ g, siendo la pureza de la muestra:}$$

$$\% (\text{pureza}) = \frac{12 \text{ g}}{30 \text{ g}} \cdot 100 = 40 \% \text{ de riqueza.}$$

Resultado: a) pH = 12,1; b) % pureza = 40 %.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La fórmula empírica de un compuesto orgánico es $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$. Si su masa molecular es 88, determina:

- Su fórmula molecular.**
- El número de átomos de hidrógenos que hay en 25 g de dicho compuesto.**
- La presión que ejercerá 2 g del compuesto en estado gaseoso a 120 °C, en un recipiente de 1,5 L.**

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) El peso molecular de la fórmula coincide con el de la fórmula molecular, por lo que la fórmula propuesta corresponde a la empírica y a la molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$.

b) En un mol de sustancia hay $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas, luego determinado los moles de compuesto y sabiendo que en una molécula del mismo hay 8 átomos de hidrógeno, se obtienen los átomos de hidrógeno totales en 25 g de compuesto:

$$25 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{88 \text{ g}} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{8 \text{ átomos H}}{1 \text{ molécula}} = 1,37 \cdot 10^{24} \text{ átomos de H.}$$

c) Determinando los moles de compuesto contenidos en los 2 g, llevando el valor a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo valores y operando se obtiene el valor:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\frac{2 \text{ g}}{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 393 \text{ K}}{1,5 \text{ L}} = 0,49 \text{ atm.}$$

Resultado: b) $1,37 \cdot 10^{24}$ átomos de H; c) P = 0,49 atm.

PROBLEMA 1.- Se disuelve hidróxido de cobalto (II) en agua hasta obtener una disolución saturada a una temperatura dada. Se conoce que la concentración de iones OH^- es $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Calcula:

- La concentración de iones Co^{2+} en la disolución.**
- El valor de la constante del producto de solubilidad del compuesto poco soluble a esa temperatura.**

Solución:

a) La reacción de ionización del hidróxido de cobalto (II) es: $\text{Co(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, en la que parece el doble de moles de iones hidróxidos que de iones cobalto, o lo que es lo mismo, $[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Co}^{2+}]$, de donde, $[\text{Co}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

b) La constante del producto de solubilidad se obtiene multiplicando las concentraciones de las especies iónicas: $K_{ps} = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Co}^{2+}] = 9 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} = 1,35 \cdot 10^{-14}$.

También se obtiene el producto de solubilidad a partir de las solubilidades, que son la concentración de los iones, es decir, $[\text{Co}^{2+}] = S$, $[\text{OH}^-] = 2 \cdot S$, luego:

$$K_{ps} = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,5 \cdot 10^{-5})^3 = 1,35 \cdot 10^{-14}.$$

Resultado: a) $[\text{Co}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; b) $K_{ps} = 1,35 \cdot 10^{-14}$.

PROBLEMA 2.- a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 1 L de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III)?

b) ¿Qué volumen de dicloro, medido a la presión de 740 mm Hg y a 25 °C, se desprenderá del ánodo?

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Au}) = 197 \text{ u}$; $F = 96.500 \text{ C}$.

Solución:

a) Los moles de oro contenidos en 1 L de disolución son:

$n[\text{Au(NO}_3)_3] = M \cdot V = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa $0,1 \text{ moles} \cdot \frac{197 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 19,7 \text{ g}$, que llevados a la ecuación deducida de las leyes de Faraday, despejando la cantidad de electricidad, sustituyendo valores y operando sale el valor:

$$m = \frac{M \cdot C}{z \cdot F} \Rightarrow C = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{19,7 \text{ g} \cdot 3 \cdot 96.500 \text{ C}}{197 \text{ g}} = 28.950 \text{ C}.$$

b) Procediendo igual que en el caso anterior, pero ahora utilizando la electricidad del apartado anterior para calcular la masa de cloro desprendida, resulta:

$$m = \frac{M \cdot C}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot 28.950 \text{ C}}{2 \cdot 96.500} = 10,65 \text{ g}, \text{ cuyos moles son: } 10,65 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{71 \text{ g}} = 0,15 \text{ moles}, \text{ que}$$

llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen, sustituidas las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 3,76 \text{ L de Cl}_2.$$

Resultado: a) $C = 28.950 \text{ C}$; b) $V = 3,76 \text{ L}$.