

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.-La síntesis industrial del metanol se rige por el siguiente equilibrio homogéneo:



Responde verdadero o falso, de forma razonada.

a) El valor de K_c será mayor que el de K_p .

b) Aumentando la presión se obtendrá mayor rendimiento en el proceso de síntesis.

c) Una disminución de la temperatura supondrá un aumento de las constantes de equilibrio.

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

Solución:

a) Entre las constantes de equilibrio existe la siguiente relación: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre la suma de moles gaseosos de los productos y la suma de moles gaseosos de los reactivos, siendo su valor en este caso: $\Delta n = 1 - 3 = -2$. Sustituyendo valores en la expresión anterior y operando se obtiene el valor de K_c :

$K_c = 9,28 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K})^2 = 5,62$, lo que pone de manifiesto que la afirmación es verdadera.

b) Un aumento de la presión de la presión supone una disminución del volumen y un aumento de la concentración molar de las sustancias gaseosas, lo que supone un incremento del número de moléculas por unidad de volumen.

A esta perturbación responde el sistema haciendo reaccionar moléculas de CO y H₂ para producir moléculas de CH₃OH y conseguir disminuir el número de moléculas por unidad de volumen, lo que indica que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Luego, si se incrementa la formación del CH₃OH, la afirmación es verdadera.

c) Si se incrementa la temperatura se suministra calor al sistema y éste evoluciona, para restablecer el equilibrio, absorbiendo el calor suministrado, para lo cual realiza la reacción endotérmica, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda por ser la reacción directa exotérmica. Esto pone de manifiesto que la constante de equilibrio disminuye su valor y, por ello, la proposición es falsa.

PROBLEMA 1.- a) Calcula el calor de formación del metano a presión constante, en condiciones estándar y a 25 °C, a partir de los siguientes datos:

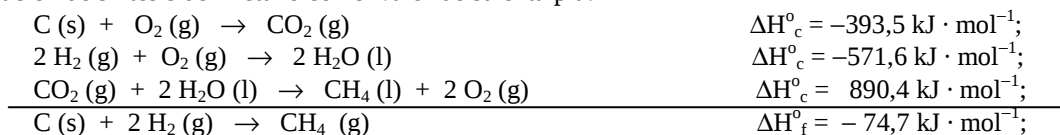


b) Calcula el calor producido cuando se queman 10 m³ de metano medido a 1 atm de presión y a 25 °C.

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

Solución:

a) Multiplicando la ecuación de combustión del H₂ por 2, incluida su entalpía, invirtiendo la ecuación de combustión del CH₄ cambiando el signo a su entalpía y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del metano con el valor de su entalpía:



b) Para obtener el calor que se desprende en la combustión de 10.000 L de metano, se pasan a moles aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, y se multiplican por la relación molar calor desprendido–mol de metano combustionado:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10.000 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 409,23 \text{ moles, que al combustionar}$$

$$\text{desprenden el calor: } 409,23 \text{ moles } \text{CH}_4 \cdot \frac{-74,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{CH}_4} = 30.569,65 \text{ kJ.}$$

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -74,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = 30.569,65 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 2.- a) Calcula los gramos de ácido cloroso, HClO_2 , ($K_a = 0,011$) que se necesitan para preparar 100 mL de disolución de $\text{pH} = 2$.

b) Calcula el grado de disociación del ácido cloroso en dicha disolución.

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ y ClO_2^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[\text{ClO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ M}$.

Llamando C_o a la concentración inicial de HClO_2 , su valor en el equilibrio es $C_o - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Sustituyendo las concentraciones en la constante K_a del ácido cloroso y operando se tiene para

$$C_o \text{ el valor: } K_a = \frac{[\text{ClO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}_2]} \Rightarrow 0,011 = \frac{(10^{-2})^2}{C_o - 0,01} = 1,73 \cdot 10^{-1} \Rightarrow C_o = \frac{0,0001 + 0,00011}{0,011} = 0,019 \text{ M.}$$

De la definición de molaridad se determinan los moles de HClO_2 utilizados y de estos su masa en

$$\text{gramos: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot \text{Volumen} = 0,019 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,0019 \text{ moles, cuyos gramos}$$

$$\text{son: } 0,0019 \text{ moles} \cdot \frac{68,5 \text{ g } \text{HClO}_2}{1 \text{ mol } \text{HClO}_2} = 0,13 \text{ g.}$$

b) El grado de disociación es el cociente entre la concentración del anión en el equilibrio (lo que se ha disociado) y la inicial del ácido, que si se multiplica por 100 se expresa en tanto por ciento.

$$\alpha = \frac{0,01}{0,019} \cdot 100 = 52,63 \text{ \%}.$$

Resultado: a) 0,13 g; b) $\alpha = 52,63 \text{ \%}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Se tiene en un recipiente 100 g de metionina, ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$), y en otro recipiente 100 g de arginina, ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$). Calcula cuál contiene mayor número de:

a) Moles; b) Masa de nitrógeno; c) Átomos.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}) = 149 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4) = 178 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) Los moles de metionina son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{100 \text{ g}}{149 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,67 \text{ moles.}$$

$$\text{Los moles de arginina son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{100 \text{ g}}{178 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,56 \text{ moles.}$$

$$\text{b) Los gramos de nitrógeno en los 100 g de metionina son: } g = \frac{100 \text{ g} \cdot 14 \text{ g}}{149 \text{ g}} = 9,396 \text{ g.}$$

$$\text{Los gramos de nitrógeno en los 100 g de arginina son: } g = \frac{100 \text{ g} \cdot 28 \text{ g}}{178 \text{ g}} = 15,73 \text{ g.}$$

c) Un mol de metionina y un mol de arginina contiene el número de Avogadro de moléculas, y en cada molécula hay un total 20 y 26 átomos, respectivamente, por lo que, aplicando a los moles de metionina y arginina obtenidos en el apartado a) los correspondientes factores de conversión, N_A -mol y número de átomos-molécula, se tiene:

$$0,67 \text{ moles metionina} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{20 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 80,7 \cdot 10^{23} \text{ átomos.}$$

$$0,56 \text{ moles arginina} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{26 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 87,69 \cdot 10^{23} \text{ átomos.}$$

PROBLEMA 1.- La constante de acidez del ácido hipocloroso (HClO) es $K_a = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

a) Escribe la reacción química del agua con el ácido hipocloroso y la expresión de su constante de acidez.

b) Escribe la reacción química del agua con la base conjugada del ácido HClO y la expresión de su constante de basicidad.

c) Calcula la constante de basicidad de la base anterior.

Solución:

a) La reacción química que se produce es: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, siendo la expresión de la constante de acidez: $K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$.

b) La reacción de la base conjugada del ácido hipocloroso con el agua es:

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$, correspondiendo a éste equilibrio la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}.$$

c) El valor de la constante de basicidad es: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$.

Resultado: c) $K_b = 3,3 \cdot 10^{-7}$.

PROBLEMA 2.- A 25 °C el producto de solubilidad del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ es $2,5 \cdot 10^{-14}$.

a) Cuantos gramos de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pueden disolverse en 1,5 L de agua a esa temperatura.

b) ¿Cuál será el pH de la disolución resultante?

DATOS: $A_r(\text{Cd}) = 112,4 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

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

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

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

$$2,5 \cdot 10^{-14} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-14}}{4}} = \sqrt[3]{6,25 \cdot 10^{-15}} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada}$$

en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ es: $1,84 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{146,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0026937 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Luego, en 1,5 L de agua a esa temperatura

se disolverán $0,0026937 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,5 \text{ L} = 0,004 \text{ g}$.

$$\text{b) Los moles disueltos en la nueva disolución es; } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,004 \text{ g}}{146,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,73 \cdot 10^{-5}$$

moles, que al encontrarse disueltos en 1,5 L de agua, proporcionan a la disolución la concentración:

$$[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{2,73 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Al ser la concentración de $\text{OH}^- = 2 \cdot 1,82 \cdot 10^{-5} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, de la relación $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ se obtiene la concentración de H_3O^+ , y de ella el pH de la disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,64 \cdot 10^{-5}} = 2,75 \cdot 10^{-10}, \text{ siendo el pH de la disolución:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,75 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 2,75 = 10 - 0,44 = 9,56.$$

Resultado: a) 0,004 g; b) pH = 9,56.

PROBLEMA 3.- a) El cinc metálico puede reaccionar en medio ácido oxidándose a Zn^{2+} según la reacción redox espontánea: $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$. ¿Qué volumen de hidrógeno medidos a 700 mm Hg y 77 °C se desprenderá si se disuelven completamente 0,5 moles de Zn.

b) Al realizar la electrolisis de una disolución de una sal de Zn^{2+} aplicando durante 2 h una intensidad de 1,5 A, se depositan en el cátodo 3,66 g de metal. Calcula la masa atómica del Zn. DATOS: $F = 96.500 \text{ C}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de Zn metálico produce 1 mol de hidrógeno molecular, por lo que 0,5 moles de Zn producirán 0,5 moles de H_2 , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejar el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale para el volumen el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}}{700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 15,58 \text{ L.}$$

b) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa atómica del elemento. La semirreacción de reducción es: $\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, y despejando la masa atómica, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene para la masa atómica el valor:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow M = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{3,66 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{1,5 \text{ A} \cdot 7.200 \text{ s}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) V = 15,58 L; b) 65,4 g · mol⁻¹.