

OPCIÓN A

CUESTIÓN 4.- Se tienen tres depósitos cerrados A, B y C de igual volumen y que se encuentran a la misma temperatura. En ellos se introducen, respectivamente, 10 g de H₂ (g), 7 moles de O₂ (g) y 10²³ moléculas de N₂ (g). Indica de forma razonada:

- ¿En qué depósito hay mayor masa de gas?
- ¿Cuál contiene mayor número de átomos?
- ¿En qué depósito hay mayor presión?

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1 u.

Solución:

a) Los gramos de oxígeno en su depósito son: $7 \text{ moles} \cdot \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 224 \text{ g}$.

La masa de nitrógeno en su depósito es: $10^{23} \text{ moléculas} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} \cdot \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 4,65 \text{ g}$.

El depósito con mayor masa de gas es el del oxígeno, el B.

b) En el depósito A, del hidrógeno hay:

$$10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 6,023 \cdot 10^{24} \text{ átomos}$$

En el B, del oxígeno hay: $7 \text{ moles} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 8,43 \cdot 10^{24} \text{ átomos}$.

En el C, del nitrógeno hay: $10^{23} \text{ moléculas} \cdot \frac{2 \text{ átomos}}{1 \text{ molécula}} = 2 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$.

En el depósito B es en el que hay más átomos.

c) Los moles de cada gas en su depósito son: en el A: $10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} = 5 \text{ moles}$; en el B 7 moles;

y en el C: $10^{23} \text{ moléculas} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} = 0,166 \cdot 10^{22} \text{ moles}$.

Como los tres depósitos se encuentran a la misma temperatura, el que contiene mayor número de moles es en el que hay mayor presión, en el B.

PROBLEMA 1.- Se hace reaccionar una muestra de 10 gramos de cobre con ácido sulfúrico obteniéndose 23,86 g de sulfato de cobre (II), además de dióxido de azufre y agua.

- Ajusta la reacción molecular que tiene lugar por el método del ión-electrón.
- Calcula la riqueza de la muestra inicial de cobre.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u; A_r (Cu) = 63,5 u.

Solución:

a) La reacción que se produce es: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

La especie que se oxida es el cobre y la que se reduce el ácido sulfúrico. Las semirreacciones que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Semirreacción de reducción: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Al intercambiarse entre las semirreacciones el mismo número de electrones, se suman y aparece la reacción iónica ajustada:

$\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, también queda ésta ajustada:

$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) Los moles de sulfato que se obtienen son: $n(\text{CuSO}_4) = 23,86 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{159,5 \text{ g}} = 0,15 \text{ moles}$, y al

producir un mol de Cu un mol de CuSO_4 , según indica la estequiometría de la reacción, ello pone de manifiesto que de cobre hay en la muestra los mismos de moles que los sulfato, 0,15 moles, a los que corresponden la masa: $0,15 \text{ moles Cu} \cdot \frac{63,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 9,53 \text{ g}$, siendo la riqueza en cobre de la muestra,

expresado en tanto por ciento: $\frac{9,53 \text{ g Cu}}{10 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 95,3 \%$.

Resultado: b) 95,3 % de riqueza en Cu.

PROBLEMA 2.- Determina:

a) La entalpía de la reacción en la que se forma 1 mol de N_2O_5 (g) a partir de los elementos que lo integran. Utiliza los siguientes datos:

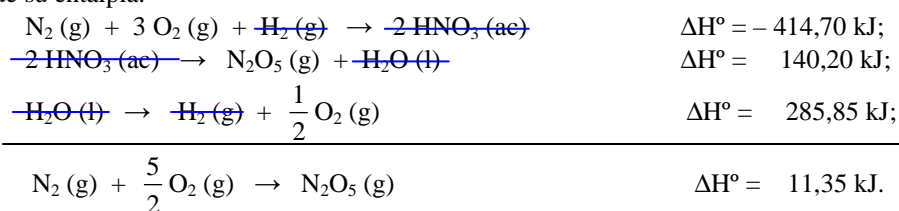


b) La energía necesaria para la formación de 50 L de N_2O_5 (g) a 25 °C y 1 atm de presión a partir de los elementos que lo integran.

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

Solución:

a) Multiplicando la reacción de formación del agua por $\frac{1}{2}$, incluida su entalpía, invirtiendo las reacciones de formación del ácido nítrico, a partir del pentóxido de dinitrógeno, y agua, cambiando el signo a sus entalpías, y sumando las tres ecuaciones, ley de Hess, se obtiene la ecuación buscada con el valor de su entalpía.



b) De la ecuación de estado de los gases ideales se determinan los moles de N_2O_5 que ocupan los 50 L, y de ellos la energía que se necesita aplicar a sus elementos para formarlo.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2,046 \text{ moles, necesitándose}$$

para su formación aplicar la energía:

$$2,046 \text{ moles} \cdot \frac{11,35 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 23,2 \text{ kJ}.$$

Resultado: a) $\Delta H^\circ = 11,35 \text{ kJ}$; b) 23,2 kJ.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- La ecuación de velocidad de cierta reacción es: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$. Razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- a) La unidad de la constante de velocidad es $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$.
- b) Si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.
- c) Si se disminuye el volumen a la mitad, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

Solución:

a) Falsa. Despejando la constante de velocidad, sustituyendo valores y simplificando, se tiene para k las unidades: $k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \cancel{L^{-1}} \cdot s^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot L^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}$.

b) Verdadera. Las expresiones de la velocidad antes y después de duplicar son:

Velocidad antes: $v_1 = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$; velocidad después: $v_2 = k \cdot [2 \cdot A]^2 \cdot [2 \cdot B]$

Dividiendo la segunda velocidad entre la primera: $\frac{v_2}{v_1} = \frac{\cancel{k} \cdot 4 \cdot A^2 \cdot 2 \cdot B}{\cancel{k} \cdot A^2 \cdot B} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = 8$.

c) Verdadera. Si se disminuye el volumen a la mitad, las concentraciones de A y B se hacen el doble $[A \text{ y } B] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{\text{moles}}{\frac{\text{volumen}}{2}} = \frac{\text{moles} \cdot 2}{\text{volumen}} = 2 \cdot [A \text{ y } B]$, por lo que, al operar como en el apartado

anterior, resulta que $\frac{v_2}{v_1} = 8$.

PROBLEMA 1.- Una disolución acuosa 0,03 M de un ácido monoprótico, HA, tiene un pH de 3,98. Calcula:

- a) La concentración molar de A^- en disolución y el grado de disociación del ácido.
b) El valor de la constante K_a del ácido y el valor de la constante K_b de su base conjugada.

Solución:

a) El pH de la disolución depende de la concentración de iones oxonios, que en el equilibrio de ionización del ácido, es igual a la concentración de aniones.

Si el pH de la disolución es 3,98, la concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,98} = 10^{0,02} \cdot 10^{-4} = 1,05 \cdot 10^{-4} M = [A^-]$.

La concentración de iones oxonios y de iones A^- en el equilibrio es igual al producto de la concentración inicial del ácido, HA, por su grado de disociación, α , es decir, $[H_3O^+] = [A^-] = 1,05 \cdot 10^{-4} M = 0,03 M \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{1,05 \cdot 10^{-4} M}{0,03 M} = 3,5 \cdot 10^{-3}$, que expresado en tanto por ciento es 0,35 %.

b) La concentración del ácido sin disociar en el equilibrio es: $[HA] = 0,03 - 0,000105 = 0,0299 M$, y llevando a la constante de equilibrio la concentración de cada especie y operando, se obtiene para K_a el valor: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{1,05^2 \cdot 10^{-8}}{0,0299} = 3,68 \cdot 10^{-7}$.

El producto de las constantes ácida y básica es igual al producto iónico del agua, es decir, $K_a \cdot K_b = 10^{-14} \Rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,68 \cdot 10^{-7}} = 2,7 \cdot 10^{-8}$.

Resultado: a) $[A^-] = 1,05 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,35 \%$; b) $K_a = 3,68 \cdot 10^{-7}$; $K_b = 2,7 \cdot 10^{-8}$.

PROBLEMA 2.- El cianuro de amonio, a 11 °C, se descompone según la reacción:

$NH_4CN(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCN(g)$. E un recipiente de 2 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce una cierta cantidad de cianuro amónico y se calienta a 11 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 0,3 atm. Calcula:

- a) K_c y K_p .
b) La masa de cianuro de amonio que se descompondrá en las condiciones anteriores.

DATOS: $A_r(N) = 14 \text{ u}$; $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$.

Solución:

$M(NH_4CN) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Es un sistema heterogéneo en el que a partir de un mol de sólido se obtienen 1 mol de NH_3 gas y 1 mol de HCN gas, por lo que, si la presión total en el equilibrio es 0,3 atm, ésta es la suma de las presiones parciales de los gases, de donde se deduce que la presión parcial de cada uno es $\frac{0,3}{2} = 0,15$ atm.

Sustituyendo valores en la constante de equilibrio K_p y operando se obtiene el valor:

$$K_p = P_p(\text{NH}_3) \cdot P_p(\text{HCN}) = 0,15^2 \text{ atm}^2 = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^2.$$

De la presión parcial pueden determinarse los moles de cada gas y de ellos su concentración:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,15 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 284 \text{ K}} = 0,013 \text{ moles de } \text{NH}_3 \text{ o } \text{HCN}, \text{ siendo}$$

la concentración de los gases en el equilibrio: $[\text{NH}_3] = [\text{HCN}] = \frac{0,012 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Llevando estos valores de las concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor: $K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCN}] = (6,44 \cdot 10^{-3})^2 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$.

También se puede resolver el problema a partir de la relación entre las constantes de equilibrio, es decir, de la relación $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$.

b) Como un mol de cianuro de amonio produce, al descomponerse, un mol de amoníaco, si en el equilibrio hay 0,013 moles de amoníaco, esos son los moles que se han descompuestos, cuya masa es:

$$\text{masa } (\text{NH}_4\text{CN}) = 0,013 \text{ moles} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,57 \text{ g}.$$

Resultado: a) $K_p = 2,25 \cdot 10^{-2}$; $K_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$; b) 0,57 g.