

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- En enero de 2015 se produjo un grave accidente al estrellarse un caza F-16 contra otras aeronaves. Estos aviones de combate utilizan hidracina, N_2H_4 , como combustible para una turbina auxiliar de emergencia que reacciona con dióxígeno según la reacción:



a) Calcula el volumen total de los gases producidos, medido a 650 °C y 700 mm Hg, cuando se queman completamente 640 g de hidracina.

b) Calcula la energía liberada en el proceso de combustión de los 640 g de hidracina.

DATOS.- $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(N) = 14 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$; $\Delta H_f^\circ [H_2O(g)] = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [N_2H_4(l)] = 95,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación ajustada es: $N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$.

Los moles de hidracina que se introducen en el reactor son:

$$n(N_2H_4) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{640 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de hidracina se produce un mol de nitrógeno molecular y 2 moles de vapor de agua, por lo que, a partir de los 20 moles de hidracina se producirán 20 moles de nitrógeno y 40 moles de vapor de agua, es decir, 60 moles de gases, que en las condiciones pedidas ocuparan el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{60 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 923 \text{ K}}{700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 4.930,4 \text{ L.}$$

b) La variación entálpica de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ [N_2H_4(l)] = -2 \cdot 241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 95,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Luego, si por cada mol de hidracina líquida que reacciona se liberan 579 kJ, por los 20 moles empleados se liberarán $20 \text{ moles} \cdot (-579) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -11.580 \text{ kJ}$.

Resultados: a) V = 4.930,4 L; b) - 11.580 kJ.

CUESTION 3.- Responde, justificando brevemente la respuesta, a las siguientes cuestiones:

- Para una reacción espontánea con ΔS positivo, el valor de ΔH ¿será necesariamente negativo?
- ¿Qué debe cumplirse para que una reacción endotérmica sea espontánea?
- ¿Qué efecto tiene sobre ΔH de una reacción la adición de un catalizador?
- ¿Qué efecto tiene sobre la espontaneidad de una reacción química con valores de $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ un aumento de la temperatura?

Solución:

a) No. Puede que la variación de entalpía sea positiva, pero la temperatura ha de ser alta, pues en estas condiciones siempre es la variación de entalpía inferior al producto de la variación de entropía por temperatura, es decir, $\Delta H < T \cdot \Delta S$, y en consecuencia, la variación de energía libre de Gibbs es inferior a cero, $\Delta G < 0$, condición de espontaneidad de una reacción.

b) Como se ha expuesto en el caso anterior, que se produzca un aumento del desorden molecular (que haya un aumento del número de moles gaseosos), es decir, que la variación de entropía sea positiva, $\Delta S > 0$, y que la temperatura a la que se produce la reacción sea elevada, pues en estas condiciones se cumple, como en el apartado anterior, que $\Delta G < 0$.

c) Ninguna. Un catalizador sólo produce una disminución de la energía de activación y un incremento de la velocidad de reacción.

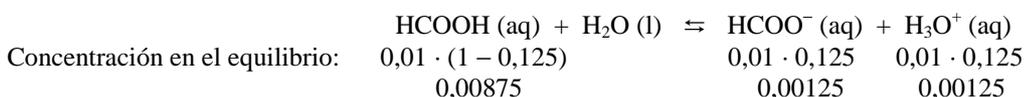
d) Si la variación de entalpía y de entropía son positivas, $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, para que la reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$, como se expuso en el apartado a), ha de cumplirse que la temperatura sea elevada.

PROBLEMA 4.- El ácido fórmico, HCOOH, es un ácido monoprotónico débil, HA.

- a) Teniendo en cuenta que cuando se prepara una disolución acuosa de HCOOH de concentración inicial 0,01 M el ácido se disocia en un 12,5 %, calcula la constante de disociación ácida, K_a , del ácido fórmico.
b) Calcula el pH de una disolución acuosa de concentración 0,025 M de este ácido.

Solución:

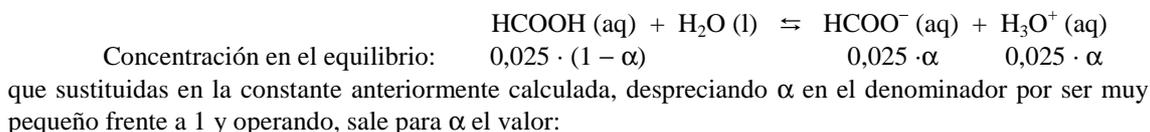
a) La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

$$\text{el valor: } K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{0,00125 \cdot 0,00125}{0,00875} = 1,78 \cdot 10^{-4}.$$

b) Llamando α al grado de disociación, las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo componen son:



$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,78 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,025 \cdot \alpha)^2}{0,025 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{0,025}} = 8,44 \cdot 10^{-2}.$$

La concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,025 \text{ M} \cdot 0,0844 = 0,00211 \text{ M}$, por lo que, el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00211 = 2,68$.

Resultado: a) $K_a = 1,78 \cdot 10^{-4}$; b) $\text{pH} = 2,68$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Una muestra de 15 g de calcita mineral de CaCO_3 , que contiene un 98 % en peso de carbonato de calcio puro CaCO_3 , se hace reaccionar con ácido sulfúrico H_2SO_4 del 96 % en peso y densidad $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, formándose sulfato de calcio CaSO_4 y desprendiéndose dióxido de carbono CO_2 y agua H_2O : $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (ac)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$. Calcula:

- a) ¿Qué volumen de ácido sulfúrico será necesario para que reaccione totalmente la muestra de calcita?
b) ¿Cuántos gramos de sulfato de calcio se obtendrán en esta reacción?

DATOS.- $A_r \text{ (H)} = 1 \text{ u}$; $A_r \text{ (C)} = 12 \text{ u}$; $A_r \text{ (O)} = 16 \text{ u}$; $A_r \text{ (S)} = 32 \text{ u}$; $A_r \text{ (Ca)} = 40 \text{ u}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La masa de carbonato de calcio es: $m \text{ (CaCO}_3) = 15 \text{ g calcita} \cdot \frac{98 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g calcita}} = 14,7 \text{ g}$, a los

que corresponden los moles $n \text{ (CaCO}_3) = \frac{\text{moles}}{\text{masa molar}} = \frac{14,7 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,147 \text{ moles}$.

La concentración molar de la disolución acuosa de ácido sulfúrico es:

$$1,84 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 18,02 \text{ M}.$$

Por ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, ello indica que para consumir los 0,147 moles de CaCO_3 , se necesitan consumir 0,147 moles de H_2SO_4 , y aplicando la definición de molaridad se obtiene el

volumen de ácido a emplear: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,147 \text{ moles}}{18,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,00815 \text{ L} = 8,15 \text{ mL}$.

b) También la estequiometría es en este caso 1 a 1, por lo que se obtiene de CaSO_4 0,147 moles a los que corresponde la masa: $m(\text{CaSO}_4) = 0,147 \text{ moles} \cdot 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 20 \text{ g de CaSO}_4$.

Resultado: a) V = 8,15 mL; b) 20 g CaSO₄.

CUESTION 3.- Se dispone en el laboratorio de cinco disoluciones acuosas de idéntica concentración, conteniendo cada una HCl, NaOH, NaCl, CH₃COOH y NH₃. Justifica si el pH resultante de cada una de las siguientes mezclas será ácido, básico o neutro:

- 100 mL de la disolución de HCl y 100 mL de la disolución de NaOH,
- 100 mL de la disolución de CH₃COOH y 100 mL de la disolución de NaOH.
- 100 mL de la disolución de NaCl y 100 mL de la disolución de NaOH,
- 100 mL de la disolución de HCl y 100 mL de la disolución de NH₃,

DATOS.- $K_a[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) Al mezclar el mismo volumen de disoluciones de HCl y NaOH con la misma concentración, se produce una reacción de neutralización y al ser los iones Cl^- y Na^+ la base y el ácido conjugado muy débiles del ácido y base de partida, no se produce hidrólisis y la mezcla es neutro.

b) En este supuesto, la sal formada CH_3COONa se encuentra totalmente ionizada y el anión CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil utilizado, sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ provocando un incremento de la concentración de iones hidróxidos, y como el catión Na^+ , según se expuesto en el apartado a) no sufre hidrólisis, se deduce que el pH de la mezcla es básico.

c) Tanto la sal como la base (muy fuerte) se encuentran totalmente ionizadas y en la mezcla se obtiene iones Cl^- , Na^+ y OH^- , y aunque la presencia del ión común Na^+ revierta alguna de las ionizaciones parcialmente, queda iones hidróxidos proporciona a la mezcla un pH básico.

d) En este caso se produce la reacción de formación de la sal cloruro de amonio, NH_4Cl , que se encuentra totalmente ionizada y el catión NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil empleado, sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ que produce un aumento de la concentración de iones oxonios, y por no sufrir hidrólisis el anión Cl^- , según lo expuesto en el apartado a), la mezcla presenta un pH ácido.

PROBLEMA 4.- En un recipiente de 1 L, mantenido a la temperatura de 2000 K, se introducen 0,012 moles de CO₂ y una cierta cantidad de H₂, estableciéndose el equilibrio:



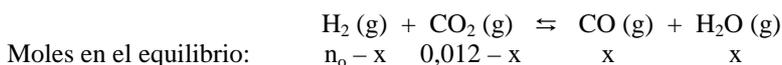
Si, tras alcanzarse el equilibrio en estas condiciones, la presión total dentro del recipiente es de 4,25 atm, calcula:

- El número de moles de H₂ inicialmente presentes en el recipiente.
- El número de moles de cada una de especies químicas que contiene el recipiente en el equilibrio,

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Llamando n_0 a los moles de H₂ que se introducen en el reactor y x a los moles de cada reactivo que reaccionan, los moles de cada especie en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = n_0 - x + 0,012 - x + x + x = n_0 + 0,012$, y al despejar los moles en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituir valores y operar, se obtiene el valor:

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{4,25 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2000 \text{ K}} = 0,026 \text{ moles, correspondiendo al hidrógeno los moles:}$$

$$n_0 = 0,026 - 0,012 = 0,014 \text{ moles.}$$

b) Los moles de cada especie en el equilibrio son: $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = x$; $n(\text{H}_2) = 0,014 - x$ y $n(\text{CO}_2) = 0,012 - x$, y por ser el volumen del recipiente 1 L, son también la concentración de cada especie en el equilibrio, que llevándolas a K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \Rightarrow 4,4 = \frac{x^2}{(0,014 - x) \cdot (0,012 - x)} \Rightarrow 3,4 \cdot x^2 - 0,1144 \cdot x - 0,00074 = 0, \text{ que produce}$$

los valores: $x_1 = 0,025$, imposible por ser superior a los moles de H_2 introducidos al inicio, y $x_2 = 0,0087$ que es el valor válido. Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}) = 0,0087$; $n(\text{CO}_2) = 0,0033$ y $n(\text{H}_2) = 0,0053$;

Resultado: $n(\text{H}_2) = 0,014$; b) $n(\text{H}_2) = 0,0053$; $n(\text{CO}_2) = 0,0033$; $n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0087$.