PROBLEMA 1.- El ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reacciona con el cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

- a) ajusta esta reacción por el método del ión-electrón.
- b) Calcula la masa de sulfato de cobre (II) que se puede obtener cuando 2 mL de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza en masa y densidad 1,84 g·mL<sup>-1</sup> reacciona con 1,27 g de cobre.

**DATOS:**  $A_r(Cu) = 63.5 u$ ;  $A_r(H) = 1u$ ;  $A_r(O) = 16 u$ ;  $A_r(S) = 32 u$ .

## Solución:

a) La reacción que se produce es:  $H_2SO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$ .

Las semirreacciones que se producen son:

$$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O.$$

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

Sumándolas y ajustando los azufres se obtiene la reacción global ajustada:

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

b) La molaridad de la disolución de partida es:

$$1,84 - \frac{g \ disolución}{mL \ disolución} \cdot \frac{1000 \ mL \ disolución}{L \ disolución} \cdot \frac{96 \ g \ H_2 SO_4}{100 \ g \ disolución} \cdot \frac{1 \ mol \ H_2 SO_4}{98 \ g \ H_2 SO_4} = 18,02 \ M.$$

Los moles en los 2 mL son:  $n = M \cdot V = 18,02$  moles  $\cdot L^{-1} \cdot 0,002$  L = 0,036 moles, luego, si 2 moles de ácido producen 1 mol de sal, los moles de sal que se obtienen son la mitad, es decir, 0,018 moles, a los que corresponden la masa: 0,018 moles  $\cdot \frac{159,5 \text{ g sal}}{1 \text{ mol sal}} = 2,87 \text{ g}.$ 

Resultado: b) 2,87 g.

PROBLEMA 2.- En el equilibrio de disociación catalítica del etano  $C_2H_4$  a 900 K, este se encuentra disociado en un 23 % cuando la presión total de equilibrio es 0,75 atm. Si el equilibrio que se establece es:  $C_2H_6$  (g)  $\Rightarrow$   $C_2H_4$  (g +  $H_2$  (g) calcula:

- a) La presión parcial de cada compuesto en el equilibrio.
- b) Las constantes K<sub>p</sub> y K<sub>c</sub>.
- c) Las concentraciones molares de eteno e hidrógeno en el equilibrio.

DATOS:  $R = 0.062 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ .

### Solución:

a) Si se parte de n moles de etano y se disocian el  $0.23 \cdot n$  moles, en el equilibrio quedaran  $0.77 \cdot n$  moles de etano, 0.23 moles de etano y 0.23 moles de hidrógeno. Los moles totales de gases en el equilibrio son  $1.23 \cdot n$  moles, y sus fracciones molares son:

$$\chi_{C_2H_6} = \frac{0.77 \cdot n}{1.23 \cdot n} = 0.626;$$
  $\chi_{C_2H_4} = \chi_{H_2} = \frac{0.23 \cdot n}{1.23 \cdot n} = 0.187;$ 

Sus presiones parciales son P ( $C_2H_6$ ) = 0,626 · 0,75 atm = 0,47 atm;

 $P(C_2H_4) = P(H_2) = 0.187 \cdot 0.75 \text{ atm} = 0.14 \text{ atm}.$ 

b) 
$$K_p = \frac{P(C_2H_4)^2}{P(C_2H_6)} = \frac{0.14^2}{0.47} = 0.042 \text{ y } K_c = \frac{K_p}{R \cdot T} = \frac{0.042}{0.082 \cdot 900} = 5.7 \cdot 10^{-4}.$$

c) 
$$C = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{0.14 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm} \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 900 \text{ K}} = 0.00189 \text{ M}.$$

Resultado: a)  $P_p(C_2H_6) = 0.47$  atm;  $P_p(C_2H_4) = P_p(H_2) = 0.14$  atm; b)  $K_p = 0.042$  y  $K_c = 5.7 \cdot 10^{-4}$ ; c) 0.00189 M.

CUESTIÓN 3.- En un laboratorio aparece un frasco sin etiqueta que contiene una sal. Existe la duda de si se trata de acetato de potasio o cloruro de amonio. Razona de qué sal se trata si al disolverla en agua se obtiene una disolución cuyo pH es 8,1.

Solución:

Se disuelve la sal y, debido a que los iones K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> son el ácido y la base conjugada, muy débiles de la base KOH y el ácido HCl, muy fuertes, no sufren hidrólisis, se procede a hidrolizar los iones acetato y amonio para determinar el que produce iones hidróxido, OH-, que será la sal que se encuentre en el frasco por producir el pH indicado.

$$CH_3COO^- + H_2O \implies CH_3COOH + OH^-;$$

$$NH_4^+ + H_2O \implies NH_3 + H_3O^+.$$

Luego, en el frasco se encuentra la sal acetato de potasio.

#### OPCIÓN B

PROBLEMA 1. El amoniaco se disuelve en agua de acuerdo con el siguiente equilibrio:

NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O 

⇒ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>. Se tiene una disolución acuosa de amoniaco en la que éste se encuentra ionizado un 5 %. Calcula:

- a) La concentración inicial de amoniaco.
- b) La concentración de todas las especies en el equilibrio.
- c) El pH de la disolución:

**DATOS:**  $K_b$  (NH<sub>3</sub>) = 1,8 · 10<sup>-5</sup>.

#### Solución:

a) Llamando Co a la concentración inicial de la disolución acuosa del amoniaco, y siendo el grado de ionización del amoniaco 0,05, las concentraciones iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

y operando se obtiene el valor:

$$K_{b} = \frac{\left[NH_{4}^{+}\right] \cdot \left[OH^{-}\right]}{\left[NH_{3}\right]} \implies 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{0.05^{2} \cdot C_{o}^{2}}{0.95 \cdot C_{o}} \implies C_{o} = \frac{1.8 \cdot 0.95 \cdot 10^{-5}}{0.05^{2}} = 0.0068 \text{ M}.$$

- b) La concentración de cada especie en el equilibrio es:  $[NH_3] = 0.95 \cdot 0.0068 = 0.0065 M$ ;  $[NH_4^+] = [OH^-] = 0.05 \cdot 0.0068 = 0.00034 \text{ M}.$
- c) Se determina el pOH de la disolución y de la expresión pH + pOH = 14, de obtiene el valor del pH.

pOH = 
$$-\log [OH^-] = -\log 0,00034 = 3,47$$
, por lo que el pH es: pH =  $14 - 3,47 = 10,53$ . **Resultado:** a) [NH<sub>3</sub>] 0,0068 M; b) [NH<sub>3</sub>] = 0,0065 M; [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 0,00034 M; c) pH = 10,53.

PROBLEMA 2.- Sabiendo que las entalpías estándar de formación del CO<sub>2</sub> (g) y del H<sub>2</sub>O (l) son -393,3 kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> y – 285,8 kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>, respectivamente, y que el calor de combustión del ácido acético líquido, a 25 °C, es  $-874.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

- a) Escribe las reacciones correspondientes a los procesos citados y la de formación del ácido acético líquido.
- b) Calcula la entalpía estándar de formación del ácido acético líquido.
- Calcula a energía que se desprenderá al obtener 25 L de CO<sub>2</sub> (g), medidos a 740 mm Hg de presión y 25 °C, mediante la combustión del ácido acético líquido.

DATOS: R = 0.062 atm · L·mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

# Solución:

a) Las reacciones de combustión del C, H<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> – COOH con sus respectivas entalpías son:

$$\begin{split} &C\left(s\right) \,+\, O_{2}\left(g\right) \,\to\, CO_{2}\left(g\right) \\ &H_{2}\left(g\right) \,+\, \frac{1}{2}\,O_{2}\left(g\right) \,\to\, H_{2}O\left(l\right) \\ &CH_{3}-COOH\left(l\right) \,+\, 2\,O_{2}\left(g\right) \,\to\, 2\,CO_{2}\left(g\right) \,+\, 2\,H_{2}O\left(l\right) \\ &2\,C\left(s\right) \,+\, 2\,H_{2}\left(g\right) \,+\, O_{2}\left(g\right) \,\to\, CH_{3}-COOH\left(l\right) \\ \end{split} \qquad \qquad \begin{array}{l} \Delta H^{o}_{\ c} = -\,393,3\ kJ\cdot mol^{-1}; \\ \Delta H^{o}_{\ c} = -\,285,8\ kJ\cdot mol^{-1}; \\ \Delta H^{o}_{\ c} = -\,874,0\ kJ\cdot mol^{-1$$

b) Multiplicando las ecuaciones de combustión del C e H por 2, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del CH<sub>3</sub> – COOH, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del ácido acético con el valor de su entalpía:

$$\begin{array}{lll} 2\ C\ (s)\ +\ 2\ O_{2}\ (g) & \Delta H^{\circ}_{\ c} = -\ 786,6\ kJ\cdot mol^{-1}; \\ 2\ H_{2}\ (g)\ +\ O_{2}\ (g) & \rightarrow\ 2\ H_{2}O\ (l) & \Delta H^{\circ}_{\ c} = -\ 571,6\ kJ\cdot mol^{-1}; \\ 2\ CO_{2}\ (g)\ +\ 2\ H_{2}O\ (l) & \rightarrow\ CH_{3}-COOH\ (l)\ +\ 2\ O_{2}\ (g) & \Delta H^{\circ}_{\ c} = \ 874,0\ kJ\cdot mol^{-1}; \\ 2\ C\ (s)\ +\ 2\ H_{2}\ (g)\ +\ O_{2}\ (g) & \rightarrow\ CH_{3}-COOH\ (l) & \Delta H^{\circ}_{\ f} = -\ 484,2\ kJ\cdot mol^{-1}; \end{array}$$

c) Los moles correspondientes a los  $25\ L$  de  $CO_2$  (g) en las condiciones indicadas, se obtienen de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$n (CO_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{740 \ mm \ Hg \cdot \frac{1 \ atm}{760 \ mm \ Hg} \cdot 25 \ L}{0,082 \ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \ K} = 1,02 \ moles.$$

Si la obtención de dos moles de CO<sub>2</sub> (g) desprende 874,0 kJ, los 1,02 moles desprenderán:

1,02 moles 
$$\cdot \frac{-874 \text{ kJ}}{2 \text{ moles}} = 445,74 \text{ kJ}.$$

Resultado: b) 
$$\Delta H_f^0 = -484.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
; c) 445,74 kJ.

CUESTIÓN 2.- Sea la siguiente reacción electroquímica espontánea a 25 °C:

$$2 Ag^{+} + Cd \rightarrow Ag + Cd^{2+}.$$

- a) Escribe la notación de la pila representada en la ecuación.
- b) Indica cuál es el electrodo con el mayor valor de E<sup>o</sup>.

#### Solución:

- a) La notación de la pila es: Cd (s) | Cd<sup>2+</sup> (ac 1 M) | Ag<sup>+</sup> (ac 1 M) | Ag (s).
- b) El electrodo con mayor valor de su potencial normal estándar en una pila es el que actúa como cátodo.