

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.- El cobre metálico reacciona con el ácido nítrico, (trioxonitrato (V) de hidrógeno), obteniéndose como productos de la reacción nitrato de cobre (II), (trioxonitrato (V) de cobre (II)), monóxido de nitrógeno y agua.**

**a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.**

**b) Calcula la masa de nitrato de cobre (II) que se obtendrá, a partir de 50 g de cobre y 250 mL de una disolución de ácido nítrico 0,1 M.**

**DATOS: Masas atómicas: Cu = 63,5 u; N = 14 u; O = 16 u**

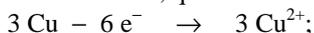
### Solución:

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación + 2:  $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;

Semirreacción de reducción en la que el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico pasa de + 6 a + 2 en el monóxido de nitrógeno (II):  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones, quedando la ecuación iónica ajustada:



$3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:  $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

b) Los moles de Cu que se utilizan son:  $n(\text{Cu}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{50\text{ g}}{63,5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,787\text{ moles}$ .

Los moles de ácido contenidos en el volumen empleado en la reacción son:

$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,1\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25\text{ L} = 0,025\text{ moles}$ , y al ser la estequiometría de la reacción 3 a 8, 3 moles de cobre metal reaccionan con 8 moles de ácido, es obvio que el  $\text{HNO}_3$  es el reactivo limitante, siendo los moles de nitrato de cobre que se obtienen en la reacción:

$$0,025\text{ moles HNO}_3 \cdot \frac{3\text{ moles Cu}(\text{NO}_3)_2}{8\text{ moles HNO}_3} \cdot \frac{187,5\text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2}{1\text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2} = 1,76\text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2.$$

**Resultado: b) 1,76 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

**PROBLEMA 2.- Se hacen reaccionar 60 mL de ácido sulfúrico, (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno), 0,25 M con 200 mL de una disolución acuosa que contiene 1,5 g de hidróxido de sodio.**

**a) Escribe la reacción de neutralización ajustada y calcula los moles de ácido y base iniciales.**

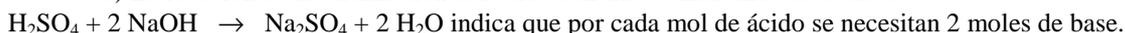
**b) Calcula los moles de ácido o base en exceso en la reacción.**

**c) Calcula el pH de la disolución resultante.**

**DATOS: Masas atómicas: Na = 23 u; O = 16 u; H = 1 u.**

### Solución:

a) La reacción de neutralización del ácido sulfúrico e hidróxido de sodio es:



Los moles de ácido y base utilizados en la reacción son:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,25\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,060\text{ L} = 0,015\text{ moles};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{1,5\text{ g}}{40\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0375\text{ moles}.$$

b) De la estequiometría se deduce que es el ácido sulfúrico el reactivo limitante, es decir, el que se encuentra por defecto, lo que pone de manifiesto que de base se consumen el doble de moles de los que hay de ácido, siendo  $0,0375 - 0,03 = 0,0075$  los moles de base que sobran.

c) La concentración molar de la nueva disolución que aparece después de la neutralización es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0075 \text{ moles}}{0,26 \text{ L}} = 0,029 \text{ M, y por ser la base muy fuerte se encuentra totalmente}$$

ionizada, la concentración de iones hidróxidos la misma que la de la disolución,  $[\text{OH}^-] = 0,029 \text{ M}$ , siendo el pOH de la disolución:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,029 = 1,54$ , y como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , se tiene que el pH de la disolución es:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,54 = 12,46$ .

**Resultado: a) 0,015 moles  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,0375 moles  $\text{NaOH}$ ; b) 0,0075 moles; c)  $\text{pH} = 12,46$ .**

**CUESTIÓN 3.- Justifica si son posibles o no las siguientes combinaciones de números cuánticos; en caso afirmativo, indica el orbital en el que se encuentra el electrón:**

a)  $(2, 0, 0, \frac{1}{2})$ ;    b)  $(2, 2, 1, -\frac{1}{2})$

Solución:

El número cuántico orbital o del momento angular **l**, no puede tomar nunca un valor mayor o igual al del número cuántico principal **n**, ocurrir esta circunstancia en el conjunto de números cuánticos b), este no es posible, y si lo es el conjunto a), que corresponde al orbital 2s en el que se encuentra el electrón.

### OPCIÓN B:

**PROBLEMA 1.- La hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , es un combustible líquido que ha sido utilizado para la propulsión de misiles y cohetes espaciales. La reacción de combustión de la hidracina con oxígeno gas da como resultado nitrógeno molecular y agua gas.**

**a) Escribe la ecuación ajustada de la reacción anterior así como las de formación de la hidracina líquida y el agua gas.**

**b) Calcula la entalpía de la reacción de combustión de la hidracina sabiendo que al reaccionar 100 g de esta sustancia se desprenden 1.672 kJ.**

**c) Calcula la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida.**

**DATOS:  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Masas atómicas:  $\text{N} = 14 \text{ u}$ ;  $\text{H} = 1 \text{ u}$ .**

Solución:

a) Las reacciones ajustadas son:  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g});$

$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{l});$

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}).$

b) Los moles correspondientes a los 100 g de hidracina son:

$$n(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{100 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,125 \text{ moles, que desprenden en al combustionar los}$$

1.672 kJ, luego, 1 mol, que es lo que aparece en la reacción de combustión desprenderán:

$$1,672 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{3,125} = 535,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ que por ser desprendido ha de llevar el signo menos, } \Delta H_c^\circ = -535,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) La entalpía de combustión se obtiene de la expresión:  $\Delta H_c^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ produc} - \Delta H_f^\circ \text{ reactiv} =$   
 $= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4)$  y despejando la entalpía de formación de la hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , sustituyendo valores y operando se obtiene su valor:

$$\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) = -\Delta H_c^\circ + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -(-535,04) \text{ kJ} + 2 \cdot (-241,8) = 51,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**Resultado: b)  $\Delta H_c^\circ = -535,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; c)  $\Delta H_f^\circ = 51,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**PROBLEMA 2.- Para el equilibrio:  $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{B}(\text{g})$  a  $35^\circ \text{C}$ , la constante  $K_p$  vale 0,32 atm, encontrándose A disociado en un 40%. Calcula:**

**a) Las fracciones molares de A y B en el equilibrio.**

**b) La presión total del sistema.**

**c) El valor de  $K_c$ .**  
**DATOS:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .**

Solución:

$$T = 273 + 35 = 308 \text{ K.}$$

a) Siendo  $n_i$  los moles iniciales de A, los moles en el equilibrio de las distintas especies son:

$A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$

Moles en el equilibrio:  $n_i \cdot (1 - 0,4) \quad 2 \cdot 0,4 \cdot n_i$   
Los moles totales en el equilibrio son:  $n_t = n_i - 0,4 \cdot n_i + 2 \cdot 0,4 \cdot n_i = n_i + 0,4 \cdot n_i = n_i \cdot (1 + 0,4)$ .  
Las fracciones molares de las especies son:

$$\chi_A = \frac{n_i \cdot (1 - 0,4)}{n_i \cdot (1 + 0,4)} = \frac{0,6}{1,4} = 0,429; \quad \chi_B = \frac{2 \cdot 0,4 \cdot n_i}{n_i \cdot (1 + 0,4)} = \frac{0,8}{1,4} = 0,571.$$

b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio es su fracción molar por la presión total:

$P_A = 0,429 \cdot P_t$ ;  $P_B = 0,571 \cdot P_t$ , y llevando estos valores a la constante de equilibrio  $K_p$ , se halla el valor de la presión:

$$K_p = \frac{P_B^2}{P_A} = \frac{\chi_B^2 \cdot P_t^2}{\chi_A \cdot P_t} \Rightarrow 0,32 = \frac{0,571^2 \cdot P_t^2}{0,429 \cdot P_t} \Rightarrow P_t = \frac{0,32 \cdot 0,429}{0,571^2} = 0,42 \text{ atm.}$$

d) De la relación existente entre las constantes de equilibrio se obtiene  $K_c$ :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} \text{ y como } \Delta n = 1: K_c = \frac{0,32 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 1,27 \cdot 10^{-2}.$$

**Resultado: a)  $\chi(A) = 0,429$ ;  $\chi(B) = 0,571$ ; b)  $P_t = 0,42 \text{ atm}$ ; c)  $K_c = 1,27 \cdot 10^{-2}$ .**

**CUESTIÓN 3.- ¿Por qué las disoluciones de cloruro de amonio tienen un pH más bajo que las disoluciones de cloruro de sodio de la misma concentración? Razona la respuesta.**

Solución:

En las disoluciones de NaCl, ninguno de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  sufren hidrólisis por ser el ácido y la base conjugadas muy débiles de la base y ácido muy fuertes NaOH y HCl, mientras que en la sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , solo el catión  $\text{NH}_4^+$ , por ser el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sufre hidrólisis según el equilibrio:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , y al incrementarse la concentración de iones oxonios, la disolución presenta un pH ácido y, por tanto, su valor es menor que el de la disolución de NaCl cuyo pH es neutro.