



QUÍMICA
Enero-2011

Tiempo: 3h 30 min

Curso 2010/2011

PRIMER EJERCICIO

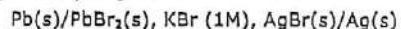
1. Se alimentó a un reactor una corriente de 120 mol/h de propano y una corriente de aire en exceso. Se sabe que en las condiciones establecidas tuvo lugar la combustión total y parcial del propano y que la conversión del mismo fue del 96%. La corriente de salida del reactor se alimentó a una unidad de proceso adecuada para separar el CO del resto de compuestos gaseosos. Se analizó esta corriente gaseosa tras la separación de CO, y se obtuvieron los siguientes resultados porcentuales molares en base seca: 0,222% propano, 86,1% N₂ y 13,7% del resto de compuestos.

- 1.1 Dibuja el diagrama de flujo y indica las cantidades en moles de todas las corrientes del proceso, indicando dichas cantidades sobre el diagrama.
- 1.2 Calcula el porcentaje de exceso de aire alimentado al reactor.
- 1.3 Razona si los componentes de la corriente de salida del reactor podrían reaccionar, en condiciones adecuadas, de nuevo con oxígeno.

Composición volumétrica del aire: 79,0% N₂ y 21,0% O₂

SEGUNDO EJERCICIO

Bloque 2.1 Se dispone de la siguiente pila galvánica:



- a. Determina cuál será la reacción global que tiene lugar.
- b. Calcula el potencial de la pila galvánica a 25 °C e indica de qué factores depende.

DATOS: E° de reducción a 25 °C: Ag⁺/Ag = 0,799V; Pb²⁺/Pb = -0,126V;
K_{ps} a 25 °C: PbBr₂ = 6,60 · 10⁻⁶; AgBr = 5,35 · 10⁻¹³

Bloque 2.2

- a. Ajusta la siguiente reacción en medio acuoso indicando las semirreacciones que tiene lugar.
 $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$
- b. Razona qué ocurriría si se sumerge una pieza de platino sólido en una disolución de ácido nítrico en condiciones estándar.
DATOS: E° de reducción a 25 °C: Pt²⁺/Pt = 1,18V; NO₃⁻/NO = 0,957V

Bloque 2.3 Opina razonadamente acerca de la posibilidad de obtener magnesio metálico mediante la realización de dos procesos electroquímicos:

- a. electrólisis de cloruro de magnesio fundido
- b. electrólisis de cloruro de magnesio 1 M en disolución acuosa neutra

DATOS: E° de reducción a 25 °C: Cl₂/Cl⁻ = 1,36V; Mg²⁺/Mg(s) = -2,36V
O₂, H⁺/H₂O = 1,23V; H₂O/H₂, OH⁻ = -0,830V

Sobrepotenciales de descarga de gases en las condiciones de trabajo:

H₂ = 0,068V; Cl₂ = 0,030V; O₂ = 0,85V

TERCER EJERCICIO

El alumno debe seleccionar y responder solamente a DOS de los siguientes tres bloques:

Bloque 3.1

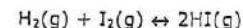
Calcula la cantidad de plata de las siguientes muestras y ordénalas de mayor a menor contenido de dicho elemento metálico:

- a. 40,3 gramos de óxido de plata de una pureza en peso del 95%.
- b. 20 dm³ de una disolución acuosa que contiene nitrato de plata cuya composición en peso es del 0,8930% en la sal y su densidad es 1,012 g/ml a 25 °C.
- c. 500 dm³ de una disolución acuosa de 2 · 10⁻³ M de perclorato de plata.
- d. 1 m³ de una disolución acuosa saturada de sulfato de plata (sin presencia de precipitado de dicha sal).

DATOS: Pesos atómicos: Ag=107,9; O=16,00; N=14,00; S=32,06; Cl=35,45
K_{ps} sulfato de plata: 1,4 · 10⁻⁵

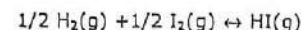
Bloque 3.2

Dos alumnos tienen que analizar la siguiente reacción a una cierta temperatura y en las mismas condiciones:



Uno de los alumnos parte de una cantidad inicial de 1 mol de H₂ y 5 moles de I₂. El otro alumno parte de una cantidad inicial de 2 moles de H₂ y 2 moles de I₂.

- a. Los dos alumnos se ponen de acuerdo en comparar las cantidades de los gases resultantes una vez alcanzado el equilibrio, pero antes de realizar ningún cálculo concluyen que esas cantidades en el equilibrio serán iguales en ambos casos con independencia de las cantidades iniciales, siempre que no varíe la temperatura. ¿Crees que este razonamiento es correcto? Razona la respuesta.
- b. Si la reacción anterior se ajustara de la siguiente manera:



razona si el valor de la constante de equilibrio para esta reacción, a la misma temperatura, sería el mismo que en el caso anterior.

Bloque 3.3

Ordena de mayor a menor el pH de las siguientes disoluciones acuosas. Justifica la respuesta prescindiendo de cálculos numéricos.

- a. NH₄OH x M
- b. NaAc x M
- c. H₂SO₄ x M
- d. HAc x M
- e. NaHSO₄ x M

DATOS a 25 °C: K_a HAc = 1,80 · 10⁻⁵; K_a NH₄OH = 1,80 · 10⁻⁵; K_{a1} H₂SO₄ = 1,26 · 10⁻²



FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA INGENIERÍA

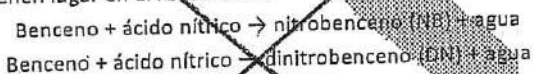
Curso 2010/2011

Junio 2011

Duración: 3h

1- La obtención del nitrobenzono (NB, de fórmula $C_6H_5(NO_2)$) se lleva a cabo por reacción entre el benceno y el ácido nítrico. La relación molar benceno/ácido nítrico es 2/1 en la alimentación que entra directamente al reactor y la conversión del ácido es del 100%. El 90% del ácido que ha reaccionado pasa a dar nitrobenzono (NB), y el resto, pasa a dar dinitrobenzono (DN, de fórmula $C_6H_4(NO_2)_2$). La corriente de salida del reactor se alimenta a un separador de manera que se obtienen dos corrientes. Una de ellas contiene benceno y dinitrobenzono (DN) y es recirculada a una unidad de mezcla previa al reactor donde se mezcla con la alimentación fresca que contiene benceno y ácido nítrico. La otra corriente de salida (al exterior) del separador contiene agua, nitrobenzono (NB) y dinitrobenzono (DN). El dinitrobenzono (DN) producido en el reactor queda repartido entre la corriente de recirculación y la otra corriente de salida del separador en una relación 1/10.

Las reacciones que tienen lugar en el reactor son:



Si se desea obtener 100 moles de nitrobenzono (NB) por hora,

1-1 Dibuja el diagrama de flujo del sistema

1-2 Calcula el caudal molar de todas las corrientes y completa la siguiente tabla

Caudal (mol/h)	ALIMENTACIÓN FRESCA	ENTRADA AL REACTOR	SALIDA DEL REACTOR	CORRIENTE DE RECIRCULACIÓN	CORRIENTE DE SALIDA AL EXTERIOR DEL SEPARADOR
Acido nítrico		100			
Benceno					
Nitrobenzono (NB)			100 mol		100 mol
Dinitrobenzono (DN)					
Agua					
TOTAL					

2- Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

2.1 Se prepara una disolución mezclando 30 ml de HCl 8M, 100 ml de HCl 2 M y agua suficiente hasta enrasar un matraz de 200 ml. Calcula la molaridad de la disolución resultante y determina la composición en peso de dicha disolución sabiendo que la densidad de la disolución a la temperatura de trabajo es 1,093 g/cm³. DATOS: Pesos atómicos: Cl=35,5; H=1,00

2.2 El agua y el alcohol butílico forman una mezcla azeotrópica con un punto de ebullición de 92,4 °C a 760 mmHg, siendo su composición molar de 30% en alcohol butílico y 70% en agua. A esa misma presión el alcohol butílico puro presenta un punto de ebullición de 117,8 °C. Razonar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

2.2.1 Si se destila (por destilación simple o flash) una mezcla de composición molar 90% agua y 10% alcohol butílico, el vapor obtenido será más rico en el componente menos volátil que la mezcla de partida.

2.2.2 La destilación fraccionada a 760 mmHg de una mezcla cualquiera de ambos compuestos siempre daría un destilado cuya composición sería la del punto azeotrópico.

2.3 Se dispone de un tanque abierto a la atmósfera de 10 m³ que ha sido sometido a una limpieza con agua tras lo cual se ha sellado. Todo el agua residual de la limpieza se ha evaporado de manera que el aire interior del tanque está saturado en agua a 27 °C y tiene una presión total de 2,5 atm. Por la noche la temperatura ha disminuido hasta 5 °C y la presión interior ha sido de 2,3 atm. Sabiendo que la presión de vapor del H₂O a 27 °C es 0,035 atm, calcula el número de moles de agua que habrán condensado durante la noche y calcula la presión de vapor del agua a 5 °C.

3- El carbonato de magnesio, MgCO₃, es un sólido blanco que existe en la naturaleza como mineral y cuando está en forma anhidra se denomina magnesita. Como muchos otros carbonatos, se descompone por calentamiento según la siguiente reacción:



3-1 Determina si esta reacción será espontánea a 1200 °C cuando la presión parcial de CO₂ es de 0,5 atm.

3-2 Explica razonadamente si es posible predecir el signo (+ o -) que tendrá el valor de ΔS° a ambas temperaturas sin realizar cálculos numéricos.

DATOS:

Compuesto	ΔH_f° 25 °C (kJ/mol)	S° (J/mol K) 25°C	C_p 25 – 1200 °C (J/mol K)
MgCO ₃ (s)	-1096	65,7	75,5
MgO (s)	-601,7	26,94	37,20
CO ₂ (g)	-393,5	213,8	37,11

$R = 8,314 \text{ J/mol K}$

$F = 96485 \text{ C/mol}$

4- Se dispone de una pila galvánica formada por los siguientes electrodos:
a. Un electrodo de hierro sumergido en una disolución que contiene una concentración de iones de Fe²⁺ de 1 · 10⁻³ M.
b. Un electrodo de cobalto recubierto de hidróxido de cobalto (II), que está sumergido en una disolución que tiene un pH constante de 9.

4-1 Dibuja un esquema de dicha pila con indicación de cada uno de los elementos constituyentes.

4-2 Cuando el potencial de la pila disminuye y se mantiene en un 90% de su valor inicial, calcula cual será la relación teórica entre la concentración de iones de hierro (II) y de iones de cobalto (II).

4-3 Calcula a partir de qué valor de pH de la disolución del electrodo de Co se invertiría el sentido de la pila.

DATOS: Potenciales de reducción a 25 °C: $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,447 \text{ V}$; $E^\circ(Co^{2+}/Co) = -0,280 \text{ V}$
 $K_{so} Co(OH)_2 = 5,92 \cdot 10^{-15}$





QUÍMICA

Curso 2010/2011

Julio-2011

Tiempo: 3h

PRIMER EJERCICIO

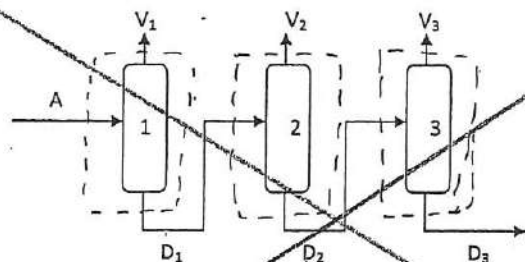
En un sistema para la producción catalítica de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno gaseosos y basado en la denominada síntesis de Haber, se alimentan dos corrientes frescas a una unidad de mezcla. Una de estas corrientes es de nitrógeno gas, que contiene además un 5% molar del gas inerte argón y la otra contiene hidrógeno gas, de tal forma que los reactivos están en proporciones estequiométricas. La corriente de salida del mezclador se alimenta a un reactor en el que la conversión es del 10% en las condiciones del proceso. El caudal de salida del reactor se alimenta a un condensador donde se consigue separar todo el amoníaco en estado líquido del resto de compuestos gaseosos, los cuales son enviados a un divisor de corriente. De este divisor salen dos corrientes, de las cuales una se recircula a la unidad de mezcla y la otra es la purga del sistema. La corriente de purga se quema con la cantidad estequiométrica de oxígeno con una conversión del 100% tal que se obtienen diariamente 174 m³ de vapor de agua medidos en condiciones normales.

- Calcula las cantidades molares de todos los constituyentes que hay en las distintas corrientes, indicándolas sobre el diagrama de flujo del sistema para una producción de 50 kg/día de amoníaco.
- Razona qué ocurriría si no se purgara el sistema durante 120 días en las mismas condiciones de operación.

DATOS: Pesos atómicos: N=14,0; H=1,00

SEGUNDO EJERCICIO

- Se desea concentrar una disolución acuosa (A) que contiene un 25% en peso de NaCl mediante evaporación del agua en tres evaporadores consecutivos tal y como se muestra en la figura:



El contenido en peso de la sal en la disolución de la corriente D₁ es del 58%, y en la disolución de la corriente D₂ es del 76%. Las tres corrientes de vapor de agua salientes se han identificado como V₁, V₂ y V₃ (esta última tiene 5 veces más agua que la contenida en la disolución de la corriente D₃). En estas condiciones el caudal másico NaCl en la corriente D₃ es de 950 kg/h.

- Calcula en cuál de las tres unidades o evaporadores se elimina mayor cantidad de agua por hora.
- Calcula la composición de la corriente D₃ expresada en porcentaje molar y en porcentaje en peso.

DATOS: Pesos atómicos: Na=23,0; Cl=35,4; O=16,0; H=1,00

SEGUNDO EJERCICIO- Continuación

DE ENTRE LAS SIGUIENTES CUESTIONES (2, 3, 4 y 5) SELECCIONAR Y RESPONDER SOLAMENTE A TRES DE ELLAS.

- Explica razonadamente qué diferencias y similitudes hay entre un ácido débil y una base débil en disolución acuosa. ¿Y entre un ácido fuerte y una sal ácida?
- Analiza la siguiente afirmación: "La constante de equilibrio para la descomposición del NO₂ en NO y O₂ es 0,0132". Razona qué información adicional falta en dicha afirmación para poder realizar cálculos empleando el valor de esa constante.
- Razona en qué caso puede ocurrir que tras romper el estado de equilibrio de un sistema, este no vuelva a recuperar el equilibrio.
- Define brevemente qué es una célula o pila de combustible.

TERCER EJERCICIO

Considera separadamente los siguientes casos:

CASO 1. Se dispone de 20 dm³ de disolución acuosa a pH 6 que está saturada en hidróxido de níquel (II) sin presencia de ningún precipitado. Posteriormente se modifica el pH de dicha disolución hasta alcanzar un valor de 7.

DATOS: K_{sp} hidróxido de níquel (II) = 5,48 · 10⁻¹⁶

CASO 2. Se dispone de una pila galvánica formada por dos electrodos de primera especie: uno de Co²⁺/Co(s) y otro de Ni²⁺/Ni(s). En las condiciones iniciales la concentración de Co²⁺ es 0,50 M y la de Ni²⁺ es 2,5 M para un volumen de disolución en cada electrodo de 50 dm³. El proceso se da por finalizado cuando llega al equilibrio.

DATOS: E° de reducción a 25 °C: Ni²⁺/Ni(s) = -0,257V; E°Co²⁺/Co(s) = -0,280V

CASO 3. Se quiere cubrir una placa metálica con níquel mediante un proceso electrolítico. La intensidad de corriente es de 3A con un rendimiento en intensidad de 85% y el proceso se mantiene en funcionamiento durante 10 horas.

DATOS: 1 Faraday = 96500 Coulomb

Calcula la cantidad del ion Ni²⁺, expresada en moles, que se elimina de la correspondiente disolución líquida (que pasa de la disolución a sólido) en cada uno de los tres casos.



PRIMER EJERCICIO

Una corriente gaseosa presenta la siguiente composición volumétrica: 40% de acetileno (etino), 20% de butano, 10% de monóxido de carbono, 5% de hidrógeno y el resto dióxido de carbono. En un horno experimental se queman 2238,5 m³/h de esa corriente, medidos en condiciones normales, empleando un 10% en exceso de aire enriquecido cuya composición volumétrica es 40% O₂ y 60% N₂. Se sabe que la conversión del acetileno y del hidrógeno es del 100% y la del butano es del 90%. También se sabe que solamente reacciona el 50% del CO alimentado; la combustión del acetileno es completa, pero no así la del butano. A la salida del reactor, la cantidad de CO es 54 veces superior a la del CO₂.

- Calcula la cantidad de aire enriquecido alimentada al reactor en kmol/h.
- Calcula la composición molar en base seca de la corriente de salida.
- Explica qué ventaja y/o inconveniente podría tener el empleo de aire enriquecido en la combustión, en lugar del aire atmosférico.

SEGUNDO EJERCICIO

Apartado 2.1. Los fertilizantes NPK son abonos compuestos que deben su nombre a que suministran los tres elementos químicos que se corresponden con las siglas NPK. Para preparar 200 kg de un fertilizante de este tipo se han mezclado nitrato potásico (KNO₃), nitrato amónico (NH₄NO₃) y (orto)fosfato diamónico ((NH₄)₂HPO₄). En la etiqueta del producto final se indica que el contenido en fósforo expresado como P₂O₅ es del 15% y el contenido en potasio expresado como K₂O también es del 15%, pero no se puede leer bien el contenido porcentual de nitrógeno N. Todos los porcentajes están expresados en masa.

- Calcula las cantidades (en kg) que deben dosificarse de cada una de las tres sales.
- Calcula el porcentaje (máscico) de nitrógeno N que debería aparecer en la etiqueta del fertilizante.
- Calcula qué cantidad porcentual del nitrógeno está en forma de nitratos y qué cantidad en forma amoniacal.

DATOS: Peso atómico: K=39; O=16; N=14; P=31; H=1,0

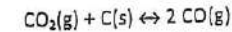
Apartado 2.2.

- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones teniendo en cuenta que el ácido cloroso HClO₂ es un ácido débil (pK_{a,clor} a 25 °C = 1,94) y que el ácido nitroso HNO₂ también es un ácido débil (pK_{a,clor} a 25 °C = 3,25).
 - Entre los dos ácidos, el ácido nitroso es el "más fuerte" porque su valor de la constante de disociación ácida es el más alto.
 - Una disolución acuosa de la sal clorito sódico tendrá un valor de pH superior al de una disolución de cloruro sódico de igual concentración.
 - Siempre que el ácido nitroso reaccione con una base débil se formará una sal neutra.
 - El nitrito sódico y el clorito cálcico tienen en común solamente que se disocian totalmente en disolución acuosa.

- Define qué se entiende por una disolución acuosa saturada en una sal insoluble y razona si es posible aumentar la solubilidad molar de dicha sal añadiendo más agua a la disolución anterior.

TERCER EJERCICIO

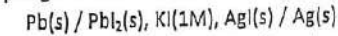
Apartado 3.1. Se parte de una mezcla estequiométrica de CO₂(g) y C(s) en un determinado volumen. A 800 °C tiene lugar la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio a esa temperatura la presión total del sistema es 2 atm y la composición volumétrica de la mezcla gaseosa en equilibrio es: 85,5% de CO y el resto CO₂.

- Calcula las constantes de equilibrio K_p y K_c a 800 °C.
- Tras alcanzar el equilibrio se reduce a la mitad el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura. Razona si, tras alcanzar de nuevo el equilibrio, se mantendrá la composición del 85,5% de CO y el resto CO₂.
- Si se parte de una mezcla gaseosa a 800 °C en la que la presión parcial de CO₂ es 2 atm y la de CO es 5 atm, razona si se formará carbono sólido.

Apartado 3.2. Dada la siguiente pila galvánica a 25 °C:



- Determinar las reacciones que ocurren en los electrodos y la reacción total.
- Calcular el potencial de la pila a 25 °C y explicar de qué factores depende ese valor.

DATOS a 25 °C: E° Ag⁺/Ag = 0,799 V
E° Pb²⁺/Pb = -0,126 V

K_{ps} AgI = 8,5 · 10⁻¹⁷
K_{ps} PbI₂ = 8,3 · 10⁻⁹

EXAMEN JUNIO 2012

1.- Para reducir el contenido de acetona gas ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$) en una corriente de nitrógeno gas se emplea una columna de absorción. Por un lado se alimenta a dicha columna una corriente gaseosa que contiene en peso un 21,3% de acetona y el resto de nitrógeno. Por otro lado, se alimentan 1000 kg/h de agua líquida. Tras el contacto entre ambas corrientes en la columna (sin que ocurra ninguna reacción química), se obtienen dos corrientes de salida; una de ellas, es gaseosa y contiene (en peso) un 0,8% de acetona, 2,9% de vapor de agua y el resto es nitrógeno.

La otra corriente de salida es líquida y su composición porcentual en peso es 96% agua y el resto acetona líquida.

Calcula el caudal másico en kg/h de cada una de las corrientes de entrada y salida de la columna.

2.- En un dispositivo experimental se alimentan 200 kg/h de mineral de magnetita que contiene una riqueza en peso de Fe_3O_4 del 90% y el resto es de impurezas inertes. Por otro lado, también se alimentan 10 kmol/h de una corriente gaseosa cuya composición volumétrica es 33% de $\text{H}_2(\text{g})$, 66% de N_2 y el resto agua. La reacción global para obtener $\text{Fe}(\text{s})$ en estas condiciones a una determinada temperatura tiene lugar en dos etapas. En la primera etapa, la reacción entre el Fe_3O_4 y el hidrógeno gas da lugar a óxido ferroso sólido (FeO) y agua (g). La segunda etapa ocurre entre el óxido ferroso y el hidrógeno gas para dar lugar a Fe sólido y agua (g). Se sabe que la conversión de Fe_3O_4 es del 86,3% y que en la corriente de salida del reactor la cantidad molar de Fe obtenido es 12,5 veces superior a la cantidad molar de FeO .

- Calcula el porcentaje en exceso de H_2 para la primera etapa
- Calcular la composición porcentual másica de los sólidos a la salida del reactor.
- Calcular la relación entre la masa total de sólidos y el volumen total de gas medido en condiciones normales a la salida del reactor, expresada en kg/m^3 .

DATOS: Pesos atómicos: $\text{Fe}=55,8$; $\text{O}=16,0$; $\text{H}=1,00$; $\text{N}=14,0$

3.- a) Una muestra sólida de 300 g que contiene carbonato cálcico y SiO_2 se calienta hasta obtener una masa constante de 201 g. Sabiendo que el carbonato cálcico se descompone en este ensayo en un recipiente abierto a la atmósfera para dar óxido de calcio sólido y CO_2 gas y que el SiO_2 se mantiene inalterado, calcula la composición en peso del residuo sólido que queda tras esta descomposición.

b) Se toma la misma cantidad de la muestra sólida del apartado anterior (300 g que contiene carbonato cálcico y SiO_2 en un recipiente de 15 dm^3 totalmente hermético y cerrado y se calienta a 1200 K hasta alcanzar el equilibrio. La constante de equilibrio K_p para la descomposición del carbonato cálcico a 1200 K es 1. Considerando que el SiO_2 permanece

inalterado y que el volumen que ocupa en el recipiente es despreciable, calcular la composición en peso del residuo sólido en equilibrio a 1200 K.

DATOS: Pesos atómicos: $\text{Ca}=40,0$; $\text{O}=16,0$; $\text{C}=12,0$; $\text{Si}=28,1$

4.- Se toman 50 dm^3 de una disolución acuosa saturada de yoduro de plomo (II) a 25°C (sin presencia de precipitado) y se diluye con agua hasta un volumen final de 150 dm^3 . Determinar cuál será el intervalo de pH en el que habría que mantener la disolución diluida con agua para que no precipitara el hidróxido de plomo (II).

DATOS: Constantes de solubilidad a 25°C (K_{so} o K_{ps}) del yoduro de plomo (II) = $9,80 \cdot 10^{-9}$ Del hidróxido de plomo (II) = $1,43 \cdot 10^{-20}$

5.- Se dispone de una pila galvánica formada por dos electrodos. Uno de ellos está formado por hierro sumergido en una disolución que tiene una concentración de iones de Fe^{2+} de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El otro electrodo está formado por cobalto recubierto de hidróxido de cobalto (II) que está sumergido en una disolución que tiene un pH constante de 9.

a.- Cuando el potencial de la pila disminuye y se mantiene en un 90% de su valor inicial, calcula cual será la relación teórica entre la concentración de iones de hierro (II) y de iones de cobalto (II).

b.- Calcula a partir de qué valor de pH de la disolución del electrodo de Co se invertiría el sentido de la pila.

DATOS: Potenciales de reducción a 25°C : $\epsilon^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$; $\epsilon^\circ (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,280 \text{ V}$
Constante de solubilidad a 25°C (K_{so} o K_{ps}) del $\text{Co}(\text{OH})_2 = 5,92 \cdot 10^{-15}$



QUÍMICA (parcial)

Curso 2012/2013

Noviembre-2012

Tiempo: 2h

1- EJERCICIO (2 PUNTOS)

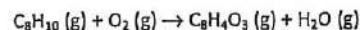
El sulfato de magnesio ($MgSO_4$) se comercializa en su forma hidratada con siete moléculas de agua de hidratación (llamada sal de Epsom). Entre otros usos se puede emplear como fertilizante y en preparaciones medicinales y baños. Considerando que se dispone de la sal hidratada comercial con una pureza en peso del 99,0%,

- 1.1 Determina el porcentaje de Mg (en peso) expresado como óxido de magnesio (MgO) en la sal hidratada pura.
- 1.2 Se desea preparar 20,0 litros de una disolución acuosa cuya concentración en la sal anhidra sea 1,20 M. Determina la cantidad (en gramos) de la sal comercial que sería necesaria.
- 1.3 Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
 - 1.3.a Si se conociera el valor de la densidad de la disolución acuosa del apartado 1.2, este valor indicaría la cantidad de sulfato de magnesio que hay disuelto en un volumen de disolución a una determinada temperatura.
 - 1.3.b Un mineral formado por sulfato de magnesio monohidratado llamado kieserita se aplica al suelo como fertilizante para aportar Mg. Considerando que ambas sales hidratadas mencionadas en el ejercicio (mono y heptahidratada) tuvieran el mismo precio y la misma pureza, se puede concluir que el aporte de Mg al suelo mediante la adición de kieserita resultaría 1,78 veces más barata que la otra sal.

Pesos atómicos: O=16,0; Mg=24,0; H=1,00; S=32,0

2- EJERCICIO (8 PUNTOS)

El anhídrido ftálico ($C_8H_4O_3$) es un compuesto que se emplea como materia prima en la elaboración de plastificantes y colorantes y se obtiene por oxidación catalítica en fase gas del orto-xileno (C_8H_{10}) con oxígeno para dar ese compuesto (anhídrido ftálico) y agua según la siguiente reacción:



Considerando que no tiene lugar ninguna otra reacción, en un sistema experimental se sabe que en la corriente de entrada al reactor se alimentan, entre otros, 8,00 kmol/h de orto-xileno y O_2 (g) en un 16,7% en exceso. La conversión en el reactor es del 60,0% y la corriente de salida se dirige a un separador de donde salen dos corrientes; una de ellas solamente contiene todo el anhídrido ftálico formado y la otra (con el resto de componentes) se dirige a un divisor de corriente. De este divisor salen dos corrientes que contienen (las dos) un 5,80% molar en orto-xileno. Una de estas corrientes de salida del divisor es la purga del sistema (sale al exterior) y la otra se recicla a un mezclador previo al reactor donde también entra una alimentación fresca que contiene oxígeno y orto-xileno.

- 2.1 Calcula la composición molar en base seca de la corriente de salida del reactor.
- 2.2 Calcula el caudal molar total de la corriente que se recicla.
- 2.3 Calcula la composición en peso de la corriente de alimentación fresca.

DATOS: Pesos atómicos: C=12,0; O=16,0; H=1,00

Abreviaturas recomendadas para la resolución del ejercicio: Anhídrido ftálico=AF; orto-xileno=OX



QUIMICA

Enero 2013

Tiempo: 3h 30 min

Curso 2012/2013

NOTA IMPORTANTE:

Los alumnos que se presenten al examen de la asignatura completa deberán responder a las preguntas:

- o 1-a y 1-b (3 puntos)
- o 2-a y 2-b (1 punto)
- o 3-a y 3-b (2 puntos)
- o 4-a y 4-b (2 puntos)
- o 5-a y 5-b (2 puntos)

Tiempo máximo: 3 h 30 min

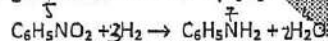
Los alumnos que se presenten al examen del segundo parcial deberán responder a las preguntas:

3, 4 y 5 COMPLETAS (todos los apartados)

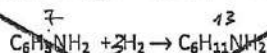
Las tres preguntas valen igual (3,33 puntos cada una)

Tiempo máximo: 3h 30 min

1. La anilina ($C_6H_5NH_2$) se utiliza en la fabricación de espuma de poliuretano, tintes, herbicidas, medicamentos, perfumes, resinas y barnices entre otros. Este compuesto se puede obtener por deshidrogenación catalítica en fase gas del nitrobeneno ($C_6H_5NO_2$) según la siguiente reacción principal:



Sin embargo se ha observado que, dependiendo del catalizador empleado, puede tener lugar una reacción secundaria en la que la anilina da lugar a la ciclohexilamina ($C_6H_{11}NH_2$) como producto no deseado según la siguiente reacción:



Un reactor es alimentado directamente con 100 moles/h de nitrobeneno puro y con hidrógeno comercial que contiene 0,15% en moles de nitrógeno gas como impureza. La cantidad molar de hidrógeno puro alimentada es tres veces superior a la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el nitrobeneno. La corriente de salida del reactor se dirige a un separador de donde salen tres corrientes. Una de ellas contiene todos los compuestos orgánicos condensados en fase líquida (orgánica) siendo su composición molar 4% en nitrobeneno, 5% en ciclohexilamina y el resto es anilina. Otra corriente contiene únicamente agua condensada (líquida). La tercera corriente es gaseosa y se sabe que la cantidad de agua gas (vapor) presente en esta corriente supone un 6,27% del caudal molar total de la misma.

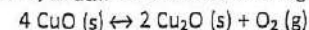
- 1-a Calcular el caudal molar total de la corriente gaseosa que sale del separador.
- 1-b Calcular la conversión y el rendimiento de anilina.

2. Se alimenta a un mezclador 0,5 l/h de una disolución acuosa a 25 °C. La densidad de esta disolución a esa temperatura es 1,40 g/ml y su composición en peso es 65% HNO_3 , 15% HCl y el resto agua. También se alimenta una segunda corriente que contiene únicamente agua y, una tercera corriente acuosa que contiene un 40% en peso de HCl y el resto agua. A la salida del mezclador, se desea obtener 4,5 kg/h de una disolución acuosa en la que el porcentaje en peso de HCl sea tres veces superior al del HNO_3 .

- 2-a Calcular la composición en fracción molar de la disolución acuosa que sale del mezclador.
- 2-b Calcular el caudal alimentado (gramos/h) de la disolución de HCl al 40%.

DATOS: Pesos atómicos: N=14; O=16; Cl=35,5; H=1

3- Cuando se realiza la descomposición del óxido de cobre (II) a 1024 °C, se sabe que la presión parcial del oxígeno gas en el equilibrio es 0,49 atm. La reacción es la siguiente:



- 3-a Calcular el porcentaje de $CuO (s)$ que se descompone cuando se depositan 0,16 moles de este compuesto en un matraz cerrado de 2 litros previamente evacuado a 1024 °C.
- 3-b Razonar por qué no se podría mantener indefinidamente en el matraz anterior a 1024 °C el sistema formado por 0,5 moles de $CuO (s)$, 0,1 moles de $Cu_2O (s)$ y 0,05 moles de $O_2 (g)$. Indica qué ocurriría en este sistema.
- 3-c Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
 - 3-c1 Si se lleva a cabo un ensayo a 1024 °C en el matraz anterior de 2 litros partiendo únicamente de 0,02 moles de $CuO (s)$, el sistema del ejercicio nunca alcanzaría el equilibrio.
 - 3-c2 Si, a temperatura constante, cuando el sistema está en equilibrio, se abre la tapa del matraz, encontraremos una mezcla de los dos sólidos cuya composición se mantendrá constante a lo largo del tiempo.

4- Responde los siguientes apartados:

- 4-a Se dispone de un tanque que contiene 250 l de agua líquida a 25 °C a la que se le ha añadido 1,0 kg de cloruro de plomo (II) ($PbCl_2$). Determinar si la disolución anterior estará saturada y, en caso de respuesta negativa, calcular qué cantidad adicional (gramos) sería necesaria añadir para llegar a la saturación.
- 4-b En otro tanque que contiene 250 l de agua líquida a 25 °C se disuelven 6,8 kg de cloruro potásico. A continuación, se añaden 0,5 kg cloruro de plomo (II). Razonar numéricamente si todo el cloruro de plomo (II) se disolverá y, en caso negativo, calcular el porcentaje del mismo precipitado.
- 4-c Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
 - 4-c1 Todos los hidróxidos insolubles se hacen aún más insolubles cuanto más básico es el medio.
 - 4-c2 La solubilidad de cualquier sal insoluble en agua no depende de la temperatura sino del valor de la constante de solubilidad.

Considerar que no hay ningún otro compuesto insoluble posible en la disolución.

DATOS: Constante de solubilidad (K_{so} o K_{ps}) del $PbCl_2$ a 25 °C = $1,70 \cdot 10^{-5}$
Pesos atómicos: Pb=207,2; Cl=35,5; K=39,1

5- Se dispone de dos electrodos para construir una pila galvánica. Uno de ellos está formado por una barra de Cu sólido sumergido en una disolución acuosa con una concentración inicial 5M de iones Cu^{2+} . El otro consta de una barra de plata sólida sumergida en una disolución acuosa que se sabe contiene iones Ag^+ e iones cloruro, siendo la concentración de éstos últimos 2 M.

- 5-a Indicar razonadamente cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.
- 5-b Si el electrodo inicial de plata se sustituye por un electrodo inerte sumergido en una disolución ácida de $pH=3$ que contiene iones MnO_4^- 0,1 M e iones Mn^{2+} 0,02 M, calcular el potencial de esta pila.
- 5-c Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
 - 5-c1 Considerando que al efectuar la electrolisis de una disolución acuosa de ácido clorhídrico se desprende cloro gas en el ánodo, cuando se hacen pasar 50000 Coulomb de carga, la cantidad de $Cl_2 (g)$ desprendida será superior a 0,5 moles.
 - 5-c2 Cuando en un proceso electrolítico se pretende obtener el recubrimiento metálico de una pieza, si hay dos cationes metálicos disueltos en una misma disolución acuosa, ambos cationes se reducirán simultáneamente.

DATOS: Potenciales estándar de reducción (E^0) a 25 °C: $Cu^{2+}/Cu = 0,34 V$; $Ag^+/Ag = 0,79 V$;
 $MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51 V$
Constante de solubilidad (K_{so} o K_{ps}) del $AgCl$ a 25 °C = $1,70 \cdot 10^{-10}$



QUIMICA

Curso 2012/2013

Julio 2013

Tiempo: 3h

1. (Valoración: 3 puntos)

El yoduro de metilo (CH_3I) se puede obtener por reacción en fase líquida del yoduro de hidrógeno (HI) con metanol (CH_3OH) según la siguiente reacción:



Se alimenta a un mezclador una corriente fresca de HI . La salida de dicho mezclador se alimenta a un reactor donde tiene lugar la reacción para la obtención del yoduro de metilo, siendo la conversión del 50%. También se alimenta a este reactor una corriente fresca que contiene únicamente metanol en un 100% en exceso. La corriente de salida del reactor se dirige a un separador del que se obtienen tres corrientes de salida. Una de ellas contiene metanol y 95 mol/h de yoduro de metilo. Otra corriente contiene metanol y agua, siendo su composición molar del 73.6% en metanol. La tercera corriente es una disolución acuosa de yoduro de hidrógeno, que contiene el 18% de la cantidad molar total del agua que sale del reactor. Esta tercera corriente (corriente de recirculación) se recicla al mezclador inicial situado antes del reactor.

1-a Dibuja el diagrama de flujo indicando los compuestos presentes en cada corriente.

1-b Calcula el caudal molar total de cada una de las corrientes de entrada y salida del sistema global.

1-c Calcula la composición porcentual molar de la corriente que se alimenta al reactor.

2. Apartado 2-a (Valoración: 1.5 puntos).

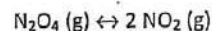
Se dispone de una mezcla gaseosa que contiene únicamente monóxido de carbono y butano en la misma proporción molar.

2-a1 Calcula la máxima cantidad molar de CO_2 que se podría obtener por cada m^3 (en condiciones normales) de mezcla gaseosa que se quema.

2-a2 En un ensayo se quema butano únicamente y, cuando se analizan los gases de salida en base seca, se obtiene que contienen únicamente CO y CO_2 y que además estos compuestos están en la misma proporción molar. Explica razonadamente en qué condiciones experimentales concretas sería posible este resultado y calcula la composición molar de salida en base húmeda.

Apartado 2-b (Valoración: 1.5 puntos).

Un recipiente contiene inicialmente N_2O_4 (g) a 59,8 °C. Considerando la siguiente reacción a esa temperatura,



se sabe que el compuesto inicial se disocia en un 40% para dar NO_2 siendo la presión total en el equilibrio 1 atm. Si la presión total en el equilibrio fuera 10 atm (en lugar de 1 atm) a esa misma temperatura,

2b-1 Razona, sin realizar cálculos numéricos, si el porcentaje de disociación del N_2O_4 será mayor, menor o igual que 40%.

2b-2 Calcula numéricamente el nuevo porcentaje de disociación.

3. (Valoración: 2 puntos).

Una industria genera como subproducto de producción una corriente de 20 litros/h de una disolución acuosa ácida que está saturada en la sal insoluble bromuro de Pb(II) (PbBr_2) y que contiene además la sal soluble bromuro potásico (KBr) en una concentración de 0.8 M. La concentración total de bromuro en esta disolución es prácticamente la que proviene del KBr . La legislación vigente para este caso concreto establece como límite para permitir el vertido que la disolución tenga un contenido en Pb disuelto (Pb^{2+}) menor o igual de 1,2 mg/l. Al no cumplirse este límite para poder verter la corriente industrial generada, se plantean dos posibilidades. Una posibilidad consiste en diluir esta corriente industrial con agua. La segunda posibilidad es mezclar la corriente industrial con 5 l/h de otra disolución residual que contiene una concentración 2,5 M de iones bromuro.

3-a Calcula el caudal de agua (l/h) que habría que añadir si se opta por la primera opción. Y razona la idoneidad (o no) de esta opción.

3-b Determina con cálculos numéricos si la segunda posibilidad sería válida para poder verter legalmente la disolución líquida final.

3-c Si la corriente inicial de 20 l/h contuviera el valor límite permitido de Pb^{2+} disuelto y se modificara su pH hasta alcanzar un valor de 5,4, determina si aparecería o no un posible precipitado de hidróxido de plomo (II). DATO adicional para este apartado: Constante de solubilidad (K_{ps} o K_{so}) del Pb(OH)_2 a 25 °C = $1,43 \cdot 10^{-20}$

DATOS: Constante de solubilidad (K_{ps} o K_{so}) del PbBr_2 a 25 °C = $6,3 \cdot 10^{-6}$

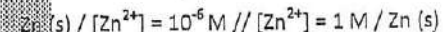
Peso atómico: $\text{Pb}=207,2$

Suponer que en todos los casos la temperatura es 25 °C.

4. (Valoración: 2 puntos).

4-a Calcula el potencial de la siguiente pila de concentración a 25 °C sabiendo que no es necesario en este caso conocer el potencial estándar de reducción a 25 °C (E°) del Zn^{2+}/Zn .

Razona para qué sirve el puente salino y qué ocurriría si se eliminara.



4-b Se ha llevado a cabo un proceso en el que se ha cubierto electrolíticamente una superficie metálica de $12,5 \text{ cm}^2$ con una capa de 1 mm de espesor de un cierto metal utilizando una intensidad de corriente de 0,55 A a 25 °C. El rendimiento de intensidad ha sido del 89% y el tiempo del proceso, 6 h y 51 min. Sabiendo que a 25 °C la densidad del cobre es $8,96 \text{ g/cm}^3$ y la de la plata $10,5 \text{ g/cm}^3$, calcula razonadamente cual de los metales se habrá depositado, partiendo de que los cationes posibles en disolución son Cu^{2+} y Ag^+ .

DATOS: Pesos atómicos: $\text{Cu}=63,5$, $\text{Ag}=108$.

1 Faraday = 96500 Coulomb



QUIMICA (examen parcial)

Curso 2013/2014

Noviembre 2013

Tiempo: 2h

1- En el laboratorio se realiza un ensayo en el que tiene lugar la siguiente reacción a 900 K:



En un recipiente de 80 litros previamente evacuado se introducen 21,8 moles de $\text{H}_2 (\text{g})$ y una cantidad indeterminada de una muestra sólida pura de $\text{SnO}_2 (\text{s})$. Tras alcanzar el equilibrio a esa temperatura, se recoge un residuo sólido de 1315 gramos, cuya composición porcentual en masa de oxígeno es 9,73%.

- Determina la cantidad inicial de la muestra pura de $\text{SnO}_2 (\text{s})$ expresada en moles.
- Calcula la constante de equilibrio (K_p) a esa temperatura y la presión total en el equilibrio.
- Razona si se podría calcular la constante de equilibrio con los datos obtenidos partiendo de 4,5 moles de $\text{SnO}_2 (\text{s})$ y 21,8 moles de $\text{H}_2 (\text{g})$ en las mismas condiciones experimentales.

DATOS: Pesos atómicos: O=16; Sn=118,7

2- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- El valor de pH de una disolución acuosa de ácido acético (HAc) 0,10 M es inferior a 3 y el porcentaje de ionización es inferior a 3%. DATO: K_a a 25 °C = $1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Sabiendo que el ácido nítrico (HNO_3) es un ácido fuerte, el pH de una disolución de este ácido cuya concentración sea 10^{-10} M siempre será ácido.
- El nitrito sódico (NaNO_2 , que tiene el código E250) se utiliza como conservante en la industria alimentaria de productos cárnicos. Al disolver esta sal en agua el pH de la disolución es básico, por lo que se puede deducir que el ácido nitroso (HNO_2) es un ácido débil.
- Se evapora todo el agua de una disolución acuosa de 150 ml que inicialmente está saturada en fluoruro de cadmio (CdF_2) a 25 °C (sin presencia de precipitado). Se recoge un residuo sólido seco de esa sal que pesa 2,625 gramos. Con esta información se puede calcular la constante de solubilidad de dicha sal a 25 °C que es $6,44 \cdot 10^{-9}$. DATOS: Pesos atómicos: Cd=112; F=19.

3- Se dispone de una pila completa formada por los siguientes dos electrodos a 25 °C:

Electrodo A: Contiene una barra de $\text{Cu}(\text{s})$ sumergida en una disolución cuya concentración inicial de iones Cu^{2+} es 0,1 M.

Electrodo B: Contiene una barra de $\text{Ag}(\text{s})$ sumergida en una disolución acuosa en la que la concentración inicial de iones Ag^+ es 0,01 M.

- Calcula la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar en la pila.
- Explica qué función desempeña el puente salino en esta pila galvánica.
- Razona cómo variará el potencial de la pila si se diluye con agua la disolución inicial de Cu^{2+} .
- Razona si cambiará el sentido de la pila inicial si a la disolución del electrodo B se le añade yoduro potásico (KI) tal que la concentración de yoduro (I^-) sea 0,01 M.
- Razona si en el caso del apartado d cambiará la constante de equilibrio calculada en el apartado a.

DATOS: Potenciales estándar de reducción a 25 °C: $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,342 \text{ V}$; $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799 \text{ V}$
Constante de solubilidad (K_{so} o K_{ps}) del AgI a 25 °C = $8,3 \cdot 10^{-17}$



QUIMICA
Enero 2014

Curso 2013/2014

ANTES DE COMENZAR EL EXAMEN LEA DETENIDAMENTE LAS SIGUIENTES INSTRUCCIONES:

PARA LOS ALUMNOS QUE SE PRESENTEN AL EXAMEN COMPLETO:

- ✓ Deben responder SOLAMENTE a las siguientes preguntas completas (su puntuación se indica entre paréntesis): 1- (2,5 puntos); 2- (1 punto); 3- (2,5 puntos) y 5- (4 puntos)
- ✓ Tiempo máximo de examen: 3 horas

PARA LOS ALUMNOS QUE SE PRESENTEN AL SEGUNDO PARCIAL (excepto los del grupo 1):

- ✓ Deben responder SOLAMENTE a las siguientes preguntas completas (su puntuación se indica entre paréntesis): 4- (4 puntos) y 5- (6 puntos)
- ✓ Tiempo máximo de examen: 2 horas

PARA LOS ALUMNOS DEL GRUPO 1 QUE SE PRESENTEN AL SEGUNDO PARCIAL:

- ✓ Deben responder SOLAMENTE a las siguientes preguntas (su puntuación se indica entre paréntesis): 3-a (2 puntos); 4- (3 puntos) y 5- (5 puntos)
- ✓ Tiempo máximo de examen: 2 horas 15 min

1- El cloruro de nitrosilo (NOCl, gas), que se emplea en las síntesis de productos farmacéuticos, se disocia para dar monóxido de nitrógeno (NO, gas) y cloro gas (Cl₂). Se realiza un ensayo a 30 °C en un recipiente cerrado de 10 litros partiendo de NOCl. Una vez alcanzado el equilibrio, se obtiene la siguiente información en el equilibrio:

- la presión total es 3,42 atm
- la densidad de la mezcla gaseosa es 7,76 g/l

- 1-a Calcula la constante de equilibrio K_p a 30 °C para la reacción indicada.
- 1-b Calcula el porcentaje de NOCl que se ha disociado
- 1-c El sistema en equilibrio anterior se comprime para reducir el volumen. Razona si el porcentaje de NOCl disociado cuando se recupere el nuevo equilibrio será igual, mayor o menor que el logrado antes de la compresión.

DATOS: Pesos atómicos: Cl=35,5; O=16; N=14

2- Se ha preparado una disolución acuosa de 2 litros añadiendo a un recipiente inicialmente vacío los siguientes líquidos y sólidos conjuntamente a 25 °C:

- 300 ml de una disolución 2,5 M de HCl,
- 20 g de NaCl sólido
- 2 g de AgCl sólido y
- agua hasta alcanzar un volumen final de 2 litros de disolución.

Tras agitar la disolución para homogeneizarla, calcula la concentración molar de iones Ag⁺ que hay disueltos en esta disolución.

DATOS: K_{ps} a 25 °C AgCl= 1,77 · 10⁻¹⁰; Pesos atómicos: Ag= 107,8; Cl=35,5; Na=23

3- Se dispone de una pila galvánica formada por un electrodo de Ag⁺/Ag con una concentración inicial de iones Ag⁺ de 0,1 M y un electrodo de Cu⁺/Cu con una concentración inicial de iones Cu⁺ de 0,5 M.

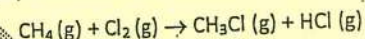
- 3-a Calcular la concentración molar de Ag⁺ cuando el potencial de la pila sea el 90% de su valor inicial.
- 3-b Si el electrodo de Cu⁺/Cu anterior se conecta con un electrodo inerte sumergido en una disolución que contiene iones dicromato (Cr₂O₇²⁻) 0,1 M e iones Cr³⁺ 0,1 M en medio ácido, calcula el intervalo de pH de esta disolución para que el ión dicromato actúe de oxidante.

DATOS: Potenciales normales de reducción a 25 °C: E° Ag⁺/Ag = 0,799 V; E° Cu⁺/Cu = 0,520 V; E° Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ = 1,33 V

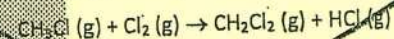
4- Se desea preparar una disolución acuosa que contenga 29,3% en peso de NaOH y un 3% en peso de NaCl para ser empleada en la industria textil en un tratamiento para mejorar la adherencia de colorantes sobre las fibras de algodón. El proceso global (sin reacción química) para obtener la disolución anterior consta de un divisor de corriente y dos tanques consecutivos. Se alimenta al divisor de corriente una disolución acuosa que contiene un 4% en peso de NaCl. De dicho divisor salen dos corrientes; una de ellas se alimenta al primer tanque y la otra se dirige directamente al segundo tanque (corriente en bypass). Al primer tanque también se alimentan directamente 24 kg/día de hidróxido sódico sólido puro. De este tanque se evapora y sale al exterior el 7,6% en peso del agua que entra en el mismo y su disolución de salida se alimenta al segundo tanque para finalmente obtener la disolución deseada.

- 4-a Calcula el porcentaje del caudal total fresco alimentado al divisor que es desviado directamente al segundo tanque (bypass).
- 4-b Calcula la composición en peso de la disolución que sale del primer tanque.

5- El monoclорometano (CH₃Cl) se obtiene por reacción entre el metano (CH₄) y el cloro gas (Cl₂).



Cuando se dispone de Cl₂ en exceso, también tiene lugar la siguiente reacción secundaria en la que se obtiene diclorometano (CH₂Cl₂):



A un reactor se alimenta por un lado 120 mol/h de metano gas, y por otro lado, una corriente gaseosa que contiene cloro gas y un 3% en moles de impurezas. La corriente de salida del reactor se conduce a un separador adecuado al que también se alimentan 35 litros agua líquida cuya densidad es 1 g/ml. De este separador salen dos corrientes; una corriente acuosa que contiene todo el agua y todo el HCl producido siendo la composición en peso de este ácido del 9,8%. La otra corriente de salida, que es gaseosa, contiene el resto de compuestos y en ella el 32,42% en moles corresponde al Cl₂. La conversión del metano es del 75,8%.

- 5-a Calcula la relación molar entre el CH₃Cl y el CH₂Cl₂ a la salida del reactor.
- 5-b Calcula el porcentaje en exceso de Cl₂ gas alimentado al reactor.
- 5-c Cuando se alimentan al reactor metano y cloro en proporciones estequiométricas, solamente tiene lugar la primera reacción. Razona si en este caso se puede concluir que en la salida del reactor solamente habrá CH₃Cl, HCl e impurezas.

DATOS: Pesos atómicos: C=12; H=1; Cl=35,5; O=16



QUIMICA

Curso 2013/2014

Junio 2014

Tiempo: 3h

PRIMER EJERCICIO

1- (Puntuación máxima: 1,5 puntos)

En un laboratorio se han llevado a cabo dos ensayos para estudiar la siguiente reacción en fase gaseosa a 50 °C:



	Concentración Inicial (mol/l)			Concentración en el equilibrio (mol/l)		
	[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]	[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]
Ensayo 1	0,150	0,400	0	0,014	?	?
Ensayo 2	0	?	0,700	?	0,066	0,568

1-1 Completa los valores que faltan en la tabla superior.

1-2 Calcula el valor de la constante de equilibrio K_p a esa temperatura.

1-3 Razona la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación: "La relación entre la presión total en el equilibrio y la presión total inicial para los dos ensayos es menor de 1".

SEGUNDO EJERCICIO

2- (Puntuación máxima: 1 punto)

Cuando se disuelven 0,27 gramos de ácido cianhídrico (o cianuro de hidrógeno, HCN) a 25 °C en agua hasta un volumen final de 100 ml, se obtiene una disolución cuyo pH es 5,1.

2-1 Calcula el valor de la constante de acidez (constante de disociación) a 25 °C de este ácido.

2-2 Razona, sin realizar cálculos numéricos, si el pH de una disolución de ácido acético de igual concentración inicial que la de ácido cianhídrico tendría un valor superior o inferior a 5,1.

DATOS: H=1; C=12; N=14; K_{acidez} del ácido acético HAc a 25 °C = $1,75 \cdot 10^{-5}$.

TERCER EJERCICIO

3- (Puntuación máxima: 1,5 puntos)

Se dispone de una disolución acuosa de 2 litros cuya densidad a 25 °C es 1,010 g/ml. Se sabe que la composición en peso de esta disolución es 0,5% de cianuro potásico (KCN), 1,5% de arseniato sódico (Na₃AsO₄) y el resto agua. Se añaden progresivamente iones Ag⁺. Considerando que no tiene lugar ninguna reacción de hidrólisis y que el volumen de la disolución se mantiene siempre en 2 litros.

3-1 Razona mediante cálculos numéricos qué sal de plata precipitará primero.

3-2 Calcula la solubilidad molar de Ag₃AsO₄ en agua a 25 °C.

DATOS: Constantes de solubilidad a 25 °C (K_{ps} o K_{sq}) AgCN = $5,97 \cdot 10^{-17}$; Ag₃AsO₄ = $1,03 \cdot 10^{-22}$
Pesos atómicos: K=39; C=12; N=14; Na=23; O=16; As=74,9

CUARTO EJERCICIO

4- (Puntuación máxima: 1,5 puntos)

Se dispone de una pila galvánica a 25 °C formada por un electrodo de Ag⁺/Ag con una concentración inicial de iones Ag⁺ de 0,2 M y un electrodo de Cu⁺/Cu con una concentración inicial de iones Cu⁺ de 0,6 M. Calcula la concentración de iones Ag⁺ que habrá en la disolución en el momento en el que el potencial de la pila descienda al 85% de su valor inicial.

DATOS: Potenciales normales de reducción a 25 °C: E°_{Ag⁺/Ag} = 0,799 V; E°_{Cu⁺/Cu} = 0,520 V.

QUINTO EJERCICIO

5- (Puntuación máxima: 1 punto)

Una célula electrolítica contiene 1200 cm³ de una disolución de iones Cu²⁺. Se hace pasar una corriente de 2 A durante 10 horas tal que forma que se deposita el 90% del Cu²⁺ inicial como Cu sólido. El rendimiento en intensidad de corriente es del 90%. Calcula la concentración molar inicial de iones Cu²⁺ en la disolución. DATOS: 1 faraday = 96500 Coulomb.

SEXTO EJERCICIO

6- (Puntuación máxima: 3,5 puntos)

Se parte de una mezcla gaseosa cuya composición en peso es 76,79% de butano (C₄H₁₀) y el resto propano (C₃H₈). Se alimentan 626,81 dm³/h medidos en condiciones normales de esta mezcla a una caldera experimental, a la que también se alimenta un 30% de aire en exceso (composición molar porcentual del aire: 79% N₂ y 21% O₂). La conversión del butano es del 80% y la del propano del 75%. Se sabe que las reacciones de combustión de ambos combustibles son tanto completas (totales) como incompletas (parciales). La salida de la caldera se alimenta a un sistema condensador adecuado para condensar el 75% del agua producida en las combustiones. La corriente gaseosa a la salida del condensador tiene una composición molar del 81,39% de N₂ en base seca y del 9,74% de O₂ en base húmeda. En la combustión del propano la cantidad molar de CO₂ producido es el doble de la del CO.

6-1 Calcula la relación molar entre el aire y la mezcla gaseosa alimentados a la caldera.

6-2 Calcula qué porcentaje del butano que reacciona se consume en la combustión incompleta (parcial).



QUIMICA (examen parcial)

Curso 2014/2015

Noviembre 2014

Tiempo: 2h:30 min

1- La siguiente reacción tiene lugar a 548 K y la constante de equilibrio a esa temperatura, K_p , es $1,04 \cdot 10^{-2}$.



En un recipiente de 25 litros previamente evacuado y cerrado, inicialmente se han alimentado cantidades diferentes de HCl y NH_3 . Tras alcanzar el equilibrio se ha determinado que la composición en peso de la fase gaseosa es %30 HCl y el resto NH_3 .

1-a Determinar la cantidad total de moles de la mezcla gaseosa en equilibrio.

1-b Si en el recipiente anterior de 25 litros previamente evacuado se partiera de una muestra de 14 gramos de NH_4Cl sólido impuro con un contenido en peso en impurezas inertes del 20%, calcula cual sería el nuevo contenido porcentual en peso de las impurezas en la muestra sólida que quedaría tras alcanzar el equilibrio.

1-c Razona si la constante de equilibrio de una reacción en fase gas:

- i. depende de los coeficientes de ajuste de esa reacción.
- ii. depende del volumen del recipiente donde se lleva a cabo la reacción.

DATOS: Considerar que el sólido no ocupa volumen en el recipiente.

Pesos atómicos: Cl=35,5; N=14; H=1

2- En un laboratorio han sobrado 3 litros de una disolución de NaOH 0,02 M. Se propone mezclar esta disolución acuosa con otra de 10 litros que está saturada en Mg(OH)_2 y que inicialmente no contiene ningún precipitado.

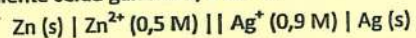
2-a Calcula el pH de las dos disoluciones individualmente trabajando a 25 °C.

2-b Calcular qué cantidad (en gramos) de Mg(OH)_2 aparecerá precipitado tras la mezcla a 25 °C.

2-c Se dispone de varias disoluciones que tienen la misma concentración de las siguientes sales: NaCl, NaAc y NaCN. Ordena razonadamente dichas disoluciones según el valor de pH de mayor a menor (no es necesario calcular exactamente el valor de pH).

DATOS a 25 °C: K_{so} o K_{ps} $\text{Mg(OH)}_2 = 5,6 \cdot 10^{-12}$; Pesos atómicos: O = 16; H = 1; Mg = 24.
 $K_{ácidez}$ HAC = $1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{ácidez}$ HCN = $5,8 \cdot 10^{-10}$

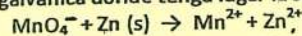
3- Se dispone de la siguiente celda galvánica, a 25 °C:



3-a Calcula el potencial de la celda al inicio y cuando la concentración de Ag^+ sea de 0,2 M.

3-b Si los volúmenes de cada disolución son de 150 mL y la corriente generada es de 5 mA, calcular el tiempo necesario para alcanzar el valor de 0,2 M en la concentración de Ag^+ .

3-c Se quiere montar una pila galvánica donde tenga lugar la siguiente reacción en medio ácido:



Se dispone de todos los elementos y compuestos que participan en la reacción y se sabe que su potencial estándar es de $E^\circ = +2,27$ V. Discutir qué se puede hacer para aumentar el potencial de esta pila.

DATOS: Potenciales estándares de reducción a 25 °C: $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799$ V; $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,760$ V
Peso atómico del Zn=65,4 1 F = 96500 C

QUIMICA

Curso 2014/2015

Diciembre 2014

ANTES DE COMENZAR EL EXAMEN LEA DETENIDAMENTE LAS SIGUIENTES INSTRUCCIONES:

PARA LOS ALUMNOS QUE SE PRESENTEN AL EXAMEN COMPLETO:

- ✓ Deben responder SOLAMENTE a las siguientes preguntas: 1 (2,5 puntos), 2 (3,5 puntos) y 3 (4 puntos)
- ✓ Tiempo máximo de examen: 3 horas

PARA LOS ALUMNOS QUE SE PRESENTEN AL SEGUNDO PARCIAL:

- ✓ Deben responder SOLAMENTE a las siguientes preguntas: 3 (6 puntos) y 4 (4 puntos)
- ✓ Tiempo máximo de examen: 2 horas

- 1) El hidrógeno sulfuro de amonio sólido (NH_4SH), que se utiliza en el revelado de fotografías, es inestable y se descompone a temperatura ambiente para dar $\text{NH}_3(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. En un recipiente cerrado de 2 litros previamente evacuado a 25°C se introducen 10 gramos del sólido y, tras alcanzar el equilibrio, se mide la presión total en su interior que es de 0,654 atm.
- a. Se repite el ensayo anterior pero en el recipiente previamente evacuado y cerrado se introducen ahora 10 gramos del sólido, 0,1 mol de NH_3 y 0,01 moles de H_2S . Calcula cuál será la composición volumétrica de la mezcla gaseosa en este equilibrio.
 - b. Si se extrae la mezcla gaseosa en equilibrio del apartado anterior y se introduce en un recipiente previamente evacuado y cerrado pero 10 veces mayor que el anterior, razona qué ocurrirá.

DATOS: Pesos atómicos: N=14; H=1; S=32

- 2) Se ha encontrado tres bidones abandonados que contienen 20 litros de distintas disoluciones líquidas acuosas a 25°C .
- a) El primer bidón tiene una etiqueta que dice contener una disolución de bischofita para ser utilizada como supresor de polvo en caminos no pavimentados. La bischofita es una sal de cloruro de magnesio hexahidratado con un 4% de impurezas. En esta etiqueta se indica que la disolución líquida, cuya densidad es 1,25 kg/L, contiene un 22% en peso de cloruro de magnesio. El jefe de laboratorio hace unos cálculos y concluye que la cantidad de impurezas solubles que hay en la disolución será 489 gramos. Razona con cálculos numéricos si este resultado será correcto.

DATOS: Pesos atómicos: Mg=24.3; Cl=35.5; H=1; O=16

- b) En el segundo bidón la etiqueta dice que contiene una disolución acuosa saturada de hidróxido de plomo (II). El jefe de laboratorio observa que el bidón contiene un precipitado en el fondo. Mide el pH que resulta ser 5,0 y concluye que la concentración que indica la etiqueta, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0142 \text{ M}$ puede ser correcta. Razona con cálculos numéricos por qué llega a esta conclusión.

DATO a 25°C : $K_{so} \text{Pb}(\text{OH})_2 = 1,43 \cdot 10^{-20}$

- c) El tercer bidón tiene una etiqueta que dice contener una disolución 0,2 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. En el laboratorio se está ensayando un proceso de deposición electrolítica en el que se pretende depositar Sn y/o Pb sobre una pieza que actúa de cátodo. Se sabe que el potencial para la deposición del Sn^{2+} en las condiciones iniciales del ensayo es $-0,145 \text{ V}$ y tan sólo falta incorporar al mismo la disolución de Pb^{2+} para iniciar la prueba. Tras mezclar las dos disoluciones el volumen final con el que se llevará a cabo el proceso es de 40 litros.

i) ¿Qué metal se depositará primero?

- ii) Se ha medido el tiempo transcurrido hasta que el segundo metal comienza a depositarse y han sido 100 h. Si el rendimiento de la corriente aplicada ha sido del 95%, ¿cuál es la intensidad de corriente que se ha aplicado al sistema?

DATOS a 25°C : $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$, $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140 \text{ V}$

3) El amoníaco se fabrica industrialmente a partir de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno. La alimentación fresca del proceso, compuesta por hidrógeno, nitrógeno y metano, se alimenta a un mezclador, del cual sale la corriente que entra en el reactor en el que se produce la síntesis del amoníaco. La composición molar de metano en la corriente de salida del reactor es del 27,78%. La salida de este reactor se conduce a un condensador donde se recoge todo el amoníaco (puro) como líquido, con una densidad de 0,683 kg/L. De este condensador sale otra corriente que contiene el resto de los compuestos gaseosos, y que es dirigida a un divisor, del que salen dos corrientes. Una de ellas se recircula a la entrada del proceso, mezclándose con la alimentación fresca. La otra corriente (purga) es conducida a un segundo reactor donde se produce la combustión total y completa de las sustancias combustibles que contiene, para lo cual se introduce en este segundo reactor aire en exceso, concretamente $150 \text{ m}^3/\text{h}$ medidos en condiciones normales. El caudal de la corriente de purga es de 1000 mol/h y su composición molar es 40,91% hidrógeno, 13,64% nitrógeno y 45,45% metano. El 70% del hidrógeno que reacciona en el sistema global lo hace en la reacción de producción de amoníaco.

- a) Dibuja el diagrama de proceso indicando los compuestos presentes en cada corriente y escribe las reacciones químicas que tienen lugar.
- b) Calcula el porcentaje de exceso de aire utilizado en el reactor de combustión.
- c) Calcula la producción de amoníaco líquido en L/h y el rendimiento de amoníaco del proceso.

DATOS: Pesos atómicos: N=14; H=1

4) Se quiere depurar una corriente gaseosa de 1000 moles/h , para eliminar los compuestos de azufre que contiene. La composición de esa corriente, en base molar, es de 15% CO_2 , 5% H_2S , 1,41% COS y el resto CH_4 . Para ello se va a emplear una torre de absorción, donde se separarán únicamente parte del H_2S y del COS contenido en la corriente de alimentación. La torre de absorción está diseñada para tratar únicamente 820 mol/h , por lo que se dispone de un divisor de flujo antes de la torre donde se divide la corriente gaseosa a tratar. Lo que no entra en la torre de absorción se mezcla directamente con el gas depurado que sale de la misma. La corriente final obtenida tras el tratamiento tiene que tener una composición máxima en base molar de 1% H_2S y 0,3% COS. Calcula la composición de todas las corrientes gaseosas de este sistema.



QUIMICA

Curso 2014/2015

Junio 2015

Tiempo: 3h

Ejercicio 1. (2 puntos)

El fosgeno es un gas que a temperaturas elevadas se descompone mediante la siguiente reacción:



Se introducen 1,5 moles de fosgeno en un depósito cerrado cuyo volumen es de 1 litro y que se encontraba previamente evacuado y se calienta hasta los 950 °C. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción, se observa que la presión total del equilibrio es un 45% más alta que la inicial.

- Calcular el porcentaje de conversión molar obtenido y la constante de equilibrio K_c a 950 °C.
- Esta mezcla en equilibrio se trasvasa a un nuevo depósito, previamente evacuado, cuyo volumen es de 2 litros. Calcular la presión total en el equilibrio manteniendo la temperatura de 950 °C.
- Se realizan una serie de modificaciones independientes que afectan al equilibrio del sistema descrito. Discutir de forma cualitativa cómo afectan estos cambios cuando se restablezca el equilibrio:
 - Se añade una sustancia que reacciona con el $\text{Cl}_2(\text{g})$, considerando su volumen despreciable.
 - Se disminuye el volumen del sistema.

Ejercicio 2. (3 puntos)

Se desea recubrir una chapa cuadrada de 10 cm de lado, con un espesor de 0,1 mm por cada lado, con uno de los metales presentes en una cuba electrolítica. La disolución de la cuba está formada por iones de Ag^+ , cuya concentración es 0,9 M e iones Pd^{2+} cuya concentración es 10^{-5} M. El volumen de la disolución es de 1 L y su temperatura de 25 °C.

- Determinar razonadamente cual de los dos metales se depositará primero en la pieza.
- Calcular la intensidad de la corriente a aplicar, sabiendo que el rendimiento en intensidad es del 90% y que se emplea una hora para finalizar el recubrimiento.
- Con el fin de recubrir la chapa con el otro metal, a la disolución inicial se le añaden, sin variación de volumen, 38 g de cloruro sódico y se ajusta su pH hasta un valor de 2,0 con ácido clorhídrico. Calcular si la cantidad del Cl^- añadida será suficiente para que comience este recubrimiento.

Datos a 25 °C:

$$E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0,915 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$$

$$\text{Densidades: Ag} = 10,49 \text{ g/cm}^3;$$

$$\text{Pd} = 12,02 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Pesos atómicos: Ag} = 107,88; \text{ Pd} = 106,4;$$

$$\text{Cl} = 35,5; \text{ Na} = 23$$

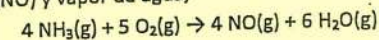
$$K_{ps} \text{ AgCl} = 1,77 \cdot 10^{-10}$$

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$$

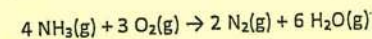


Ejercicio 3. (5 puntos)

El proceso Ostwald para la producción de ácido nítrico es un proceso de oxidación en varias etapas a partir del amoníaco. La primera etapa se realiza en un reactor al que se alimenta amoníaco en fase gas y aire en una proporción molar de 1 a 10. En este reactor tiene lugar una reacción principal en la que se forman óxido nítrico (NO) y vapor de agua,

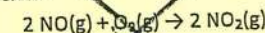


y una reacción secundaria, en la que el amoníaco se oxida para formar nitrógeno gas (N_2) y vapor de agua:

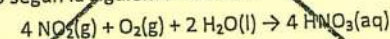


En este reactor la conversión del NH_3 es del 90%, y se producen 28 moles de $\text{NO}(\text{g})$ por cada mol de $\text{N}_2(\text{g})$ generado.

Todos los gases de salida del primer reactor se conducen a un segundo reactor donde se produce la segunda etapa del proceso. Aquí todo el óxido nítrico se oxida para producir dióxido de nitrógeno (NO_2), conforme a la siguiente reacción:



Para finalizar el proceso todos los gases de salida del segundo reactor se tratan en contracorriente con un caudal de agua líquida en una columna de absorción, donde el dióxido de nitrógeno reacciona para producir el ácido nítrico según la siguiente reacción:



La salida gaseosa de la torre de absorción, que contiene todo el vapor de agua formado en el primer reactor, tiene una composición molar de 13,5% en $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y 2% en $\text{NO}_2(\text{g})$. La salida líquida de la torre de absorción lleva todo el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ que no ha reaccionado y el HNO_3 producido, siendo su composición molar de 60% en HNO_3 .

- Dibujar el diagrama de flujo del proceso.
- Calcular el rendimiento del óxido nítrico (NO) en el primer reactor.
- Calcular la composición molar de la corriente gaseosa de salida de la torre de absorción.

Datos: Composición volumétrica del aire: N_2 (79%), O_2 (21%)



QUÍMICA (examen parcial)

Curso 2015/2016

Noviembre 2015

Duración: 1h 30 min

NOTA: ESCOGER Y RESOLVER 2 EJERCICIOS DE LOS 3 PROPUESTOS

1. En un laboratorio se dispone de 1 L de una disolución residuo con iones Ca^{2+} a 25 °C y sin precipitado. Se ha decidido eliminar parte de los iones disueltos de Ca^{2+} por precipitación de su hidróxido, añadiendo 100 mL de una disolución de NaOH. Tras añadir esta disolución, y cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio, se comprueba que ha precipitado 1 g de hidróxido cálcico y que el pH de la disolución es 12.

- ¿Cuál era la concentración inicial de iones calcio en la disolución residuo? ¿Cuál es la concentración remanente de iones Ca^{2+} en disolución tras la adición de NaOH?
- ¿Qué cantidad (g) de NaOH sólido de pureza 98% se ha requerido para preparar la disolución de NaOH empleada?

Datos: Kps (25 °C, $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$) = $5,5 \cdot 10^{-6}$. Pesos atómicos: Ca=40, O=16, H=1, Na=23.

2. Una disolución acuosa de ácido butírico 0,250 M tiene un pH de 2,72. Determine el pH de:

- Una disolución acuosa de butirato sódico 0,250 M.
- La disolución final resultante de mezclar: 250 mL de butirato sódico 0,250 M, 500 mL de ácido clorhídrico 0,250 M y 250 mL de cloruro sódico 0,200 M. Considere que los volúmenes son aditivos.

Nota: Ácido butírico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; Butirato sódico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$

3. Una celda galvánica se constituye uniendo los dos electrodos que a continuación se señalan:

- Un electrodo estándar $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en un medio de ácido sulfúrico.
- Un electrodo formado por un trozo de cinc metálico introducido en un litro de disolución que contiene 218 g de sulfato de cinc de un 98% de pureza.

Para esta celda galvánica:

- Calcular su potencial en el momento en que comience a funcionar. Justificar qué electrodo actuará como ánodo y cuál como cátodo.
- Calcular qué cantidad de Zn metálico (g) se disuelve o se deposita cuando la celda haya producido una corriente de 4 amperlos durante diez horas.

Datos (25 °C): $E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 1,507 \text{ V}$; $E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}$.

Pesos atómicos: Mn=55, Zn=65,4, O=16, S = 32..



QUÍMICA

Curso 2015/2016 (12/01/2016)

ANTES DE EMPEZAR CON EL EXAMEN LEA CON ATENCIÓN LA SIGUIENTE NOTA:

LOS ALUMNOS QUE TIENEN QUE HACER TODO EL EXAMEN, DISPONEN DE 3H30 MINUTOS PARA LA REALIZACIÓN DEL MISMO, Y EN CADA EJERCICIO SE ENCUENTRA SU PUNTUACIÓN

LOS ALUMNOS QUE SOLO TIENEN QUE HACER EL SEGUNDO PARCIAL, ÚNICAMENTE HARÁN EL EJERCICIO 3 Y PARA ELLO DISPONEN DE 2 HORAS.

1. Ejercicio (3 puntos)

En una cuba electrolítica a 25 °C el electrodo negativo se hace corresponder con una barra metálica de cobre de 13,0 gramos de peso, mientras que el segundo electrodo está constituido por 16,0 gramos de metal plomo. El volumen de disolución electrolítica es de 1,0 litro, con una concentración de 1,3 M en sulfato de níquel (II), $4,6 \cdot 10^{-3}$ M en cloruro de níquel, y un ácido que mantiene la disolución constante y con un valor de pH = 5 a lo largo del proceso electrolítico.

La electrolisis se hace efectiva durante 10 minutos con una intensidad de corriente promedio de 12 amperios, manteniéndose constante el valor de pH inicial. Para esta cuba electrolítica responda a los siguientes apartados:

- Deduzca, incorporando las explicaciones oportunas, la reacción redox que puede esperarse.
- Una vez finalizado el proceso, al cabo de 10 minutos, establezca las concentraciones de los metales disueltos en la cuba.

Datos:	Potenciales Normales de Reducción	Constante de solubilidad	Pesos atómicos
$O_2(g)/H_2O = 1,23$ v		$K_{ps} PbSO_4 (s) = 2,5 \cdot 10^{-8}$	Cu 64; Pb 207
$Cu^{+2}/Cu (g) = 0,34$ v			S 32; O 16
$H^+/H_2 (g) = 0,00$ v			Cl 35; Ni 59
$Pb^{+2}/Pb(s) = -0,13$ v			
$Ni^{2+}/Ni (s) = -0,25$ v			
$Cl_2(g)/Cl^- = 1,36$ v			

2. Ejercicio (3 puntos)

En un experimento de laboratorio se procedió a la descomposición de ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) en fenol (C_6H_6O) y dióxido de carbono (CO_2). La prueba se realizó a 200 °C, temperatura a la cual tanto el reactivo como los productos se encuentran en estado gaseoso.

Se introducen 3,00 g. del ácido salicílico en un matraz de reacción de 500 mL en el que previamente se había evacuado el aire. Se calentó hasta 200 °C y se alcanzó el equilibrio. A continuación, el matraz se enfrió rápidamente para producir la solidificación instantánea y cuantitativa del fenol y del ácido salicílico. Posteriormente, se evacuó el dióxido de carbono, recogiendo 485,0 ml medidos a 20 °C y 730 mmHg. Responda a los siguientes apartados:

- Calcule la constante de equilibrio del sistema a 200 °C y el porcentaje de conversión del reactivo.
- Deduzca si el grado de descomposición del ácido salicílico se verá alterado ante una variación de la cantidad inicial de dicho reactivo.

Peso atómico: C = 12; O = 16; H = 1.

3. Ejercicio (4 puntos)

El tolueno (C_7H_8) reacciona con H_2 para formar benceno (C_6H_6) y metano, pero ocurre una reacción secundaria en la que se forma como subproducto el difenilo ($C_{12}H_{10}$) además del metano.

El 80 % del tolueno que entra al reactor se convierte a benceno y el 8% a difenilo, teniendo a la salida del mismo una única mezcla compuesta por todos los compuestos implicados en el proceso. Dicha mezcla se introduce en un separador por donde se obtienen 4 corrientes:

- Una corriente gaseosa que sale por la parte superior que está compuesta de H_2 y metano.
- Una corriente intermedia compuesta por benceno puro.
- Otra corriente intermedia compuesta por difenilo puro.
- Una corriente de fondo compuesta por tolueno puro que se recircula a un mezclador que se encuentra antes del reactor donde también se alimenta una corriente de tolueno fresco.

La corriente gaseosa compuesta por hidrógeno y metano se recircula al mezclador que se encuentra antes del reactor pero debido al exceso de metano, previamente se realiza una purga mediante un divisor y a continuación se alimenta hidrógeno fresco a dicha corriente recirculante para que la razón molar $H_2:CH_4$ sea de 1:1 antes de que el gas ingrese en el reactor. Además de ello, se sabe que la razón molar entre el H_2 y el tolueno a la entrada del reactor es de 4:1. Teniendo en cuenta que se producen 100 mol/s de benceno, calcúlese:

- La selectividad, el rendimiento global y la conversión global del proceso.
- Relación molar entre la corriente de purga y la corriente de entrada al divisor.
- Relación molar entre las alimentaciones frescas de tolueno y H_2 al proceso.

QUÍMICA

Curso 2015/2016 (25/06/2016)

Tiempo: 3 horas

1. Ejercicio (3 puntos)

En una celda electrolítica de 200 mL que contiene una disolución 0.5 M de NaCl, se hace pasar una corriente durante 20 minutos a 25 °C. La cantidad de corriente que pasa a través del circuito se controla mediante un amperímetro que durante toda la operación marca una intensidad de 40 mA. Sabiendo que los gases desprendidos se encuentran a una presión de 1 atm:

- Deduzca, incorporando las explicaciones oportunas, la reacción redox que puede esperarse, así como el potencial termodinámico de la celda al inicio de la reacción.
- En condiciones normales se ha logrado medir con precisión el volumen de gas producido en el ánodo, siendo este de 6.00 mL. Calcular el error de lectura del amperímetro.
- Con el valor correcto de la intensidad obtenido en el apartado b) determinar el pH de la disolución tras los 20 minutos.

Datos:

Potenciales de reducción estándar (V) (25°C):

$$\text{Na}^+(\text{ac})/\text{Na}(\text{s}) = -2.71$$

$$2\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g}) = -0.83$$

$$\text{Cl}_2(\text{g})/2\text{Cl}^-(\text{ac}) = 1.36$$

$$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 1.23$$

Sobrepotenciales de descarga (V):

$$\text{O}_2(\text{g}) = 0.71$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = -0.44$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) = 0.03$$

2. Ejercicio (3 puntos)

A una disolución acuosa residual de nitrato de plomo 0,075 M se han añadido dos sólidos solubles en agua: cloruro sódico (13,5 g/L) y fluoruro sódico (1,0 g/L). Justifique mediante cálculo, si mediante esta operación, será posible disminuir en un 90 % la concentración del plomo de la disolución acuosa residual.

Datos: $K_{ps}(25^\circ\text{C}): \text{PbCl}_2 (1,6 \cdot 10^{-5}); \text{PbF}_2 (2,7 \cdot 10^{-8})$

Pesos atómicos: F (19), Cl (35,5), Na (23)

3. Ejercicio (4 puntos)

Para la obtención del terc-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) se hace reaccionar isobuteno (C_4H_8) y agua en un sistema de reacción en fase líquida. La alimentación fresca (corriente 1) consiste en un caudal de 5,5 kmol/h totales, siendo la composición del 36 % en isobuteno, 55 % de agua y el resto butano (C_4H_{10}). Esta antes de ser introducida en el reactor (corriente 2) se mezcla con una corriente de recirculación (corriente 7). A la salida del reactor (corriente 3) se encuentra un separador del cual salen dos corrientes una en la que se obtiene el producto deseado, el terc-butanol, y agua (corriente 4) y otra con isobuteno y butano (corriente 5). Esta corriente 5 tiene una fracción molar $X_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0,5$ y se purga (corriente 6) el 14,3 % de esta corriente 5 para mantener el estado estacionario, y el resto se recircula (corriente 7) para que se mezcle con la corriente fresca. Calcular:

- Diagrama de flujo, los caudales y fracciones molares de todas las corrientes del sistema.
- Calcular las conversiones en el reactor y la global, y calcular el rendimiento obtenido a terc-butanol. Comentar los resultados obtenidos.

QUÍMICA

Curso 2016/2017 (23/12/2016)

Tiempo: 3 horas 30 minutos

1: Ejercicio (4 puntos)

El óxido de etileno (C_2H_4O) se obtiene mediante la oxidación parcial de etileno (C_2H_4) con oxígeno, empleando para ello un catalizador de plata, esta reacción se lleva a cabo en fase gas. Lamentablemente también se produce una reacción secundaria no deseada: como es la oxidación completa del etileno para la producción de CO_2 y H_2O .

Al reactor se alimenta una corriente (corriente 4) procedente de un mezclador y presenta la siguiente composición: 10 % de etileno, 11 % de O_2 , 1 % de CO_2 y el resto de inerte diluyente como es el N_2 . En el reactor se obtiene una conversión del 25 %, y en la corriente de salida (corriente 5) del reactor se encuentra una relación de 2 moles de CO_2 por mol de H_2O . La corriente de salida (corriente 5) del reactor se envía a un absorbedor. En el absorbedor hay otra corriente de entrada (corriente 6) de agua líquida. Este absorbedor presenta otras dos corrientes de salida, una corriente gaseosa (corriente 7) con etileno, oxígeno, N_2 y CO_2 , y otra corriente líquida (corriente 8) con un 5 % de óxido de etileno; CO_2 y H_2O . La corriente de salida del absorbedor que contiene el inerte presenta una relación de 6 moles de C_2H_4 por mol de CO_2 , y se ha de purgar esta corriente para eliminar parte del CO_2 del sistema, y el resto (corriente 10) se introduce en el mezclador. A este mezclador se introduce una alimentación fresca de etileno (corriente 1) O_2 (corriente 2) y N_2 (corriente 3). Todas las corrientes están expresadas en fracción molar, y se alcanza el estado estacionario.

- Calcular todas las concentraciones de este proceso.
- Calcular el N_2 diluyente necesario por mol de etileno alimentado al proceso.
- Calcular el rendimiento global y en el reactor, explicar los resultados obtenidos.
- Calcular el porcentaje de exceso de oxígeno en el reactor, razonar el resultado obtenido.

2. Ejercicio (3 puntos)

A un litro de disolución de $NaOH$ 0,050 M se le añade 1,0 gramo de $Ca(OH)_2$. Posteriormente se vierte cierto volumen de un ácido acético del 85% en peso y de densidad $1,05 \text{ g/cm}^3$, con el objetivo de acidificar la disolución hasta conseguir finalmente un $pH = 3,8$.

- Determine la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en dos situaciones diferentes:
 - en la disolución de $NaOH$ 0,050 M
 - en la disolución final ($pH = 3,8$)

- ¿Qué volumen de la disolución de ácido acético ha sido necesario añadir?

Datos: $K_{ps} Ca(OH)_2 = 1,3 \cdot 10^{-6}$

$K_a HAc = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$HAc \rightleftharpoons CH_3-COOH \rightleftharpoons$ ácido acético

$Pm-g Ca(OH)_2 = 74$

$Pm-g HAc = 60$

3. Ejercicio (3 puntos)

Una pieza de hierro se encuentra sumergida en las aguas de un estanque. La tabla siguiente presenta las concentraciones molares en el equilibrio de algunas de las especies químicas existentes en el agua.

$[H^+]$	$[Pb^{+2}]$	$[Cu^{+2}]$	$[Fe^{+2}]$	$[Mg^{+2}]$	$[Ni^{+2}]$	$[Zn^{+2}]$	$[Cl^-]$
$5,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$

Para intentar evitar la corrosión de la pieza por la acción del oxígeno del aire disuelto en el estanque, es necesario poner dicha pieza en contacto con algún material o sustancia química adecuada. En la tabla que sigue se incluyen diversos metales y algunas sustancias químicas que quizás pudieran ser útiles a tal fin. También se incluyen valores de potenciales normales de reducción, expresados en voltios.

$H_2(g)$	$Pb(s)$	$Cu(s)$	$Fe(s)$	$Mg(s)$	$Ni(s)$	$Zn(s)$	$Cl_2(g)$
$H_2(g)/H^+$	$Pb(s)/Pb^{+2}$	$Cu(s)/Cu^{+2}$	$Fe(s)/Fe^{+2}$	$Mg(s)/Mg^{+2}$	$Ni(s)/Ni^{+2}$	$Zn(s)/Zn^{+2}$	$Cl_2(g)/Cl^-$
0,00 v	-0,13 v	0,34 v	-0,44 v	-2,37 v	-0,23 v	-0,76 v	1,39 v

Responda a los siguientes apartados:

- Justifique la posible idoneidad de cada uno de los metales y sustancias químicas recogidas en esta última tabla para evitar la corrosión de la pieza. ¿Hay alguno que no lo sea? ¿Cuáles de ellos considera que puede ser más idóneo? Razone su elección y respáldela con los cálculos pertinentes.
- Basándose en la elección realizada en el apartado anterior, calcule la constante de equilibrio de la reacción correspondiente.

Datos: $E_{H_2 O_2(g)/H_2O}$ (en medio ácido) = 1,23 V

Composición volumétrica del aire: 21% O_2 y 79% N_2

KIMIKA

2016/2017 Ikasturtea (01/07/2017)

Denbora: 3 ordu 30 minutu

1. Ariketa (2 puntu)

0,100 M den 250,0 mL azido propanoiko (HPr , $K_a = 1,35 \cdot 10^{-5}$) disoluzio baten pH-a doitu nahi da. Ondorengo disoluzioen zeln bolumen gehitu beharko litzateke? Atal bakoitza besteekiko independentea da.

- 1,00 M den HCl, bukaerako pH -a 1 izateko
- 1,00 M den sodio propionatoa (NaPr), bukaerako pH-a 4 izateko
- Ura, pH-a 0,15 unitate handitzeko

2. Ariketa (2 puntu)

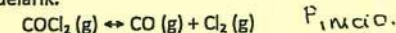
Zilar hari batez eta zilar bromuro $\text{AgBr}(s)$ disoluzio ase batez osatutako erdi zelda bati potasio bromuroa (KBr) gehitzen zela $[\text{Br}^-(aq)] = 0,1 \text{ M}$ izan arte. Erdi zelda hau beste zilar hari batez eta $0,02 \text{ M}$ den zilar nitratoz (AgNO_3) osatutako beste erdi zelda batera lotzen da gatz zubi baten bitartez. Haslerako momentuan neurtzen den pilaren potentziala $0,608 \text{ V}$ da 298 K -tan..

- Marraztu pilaren eskema eta zilar bromuroaren $\text{AgBr}(s)$ disolbagarritasun konstantea kalkulatu.
- Bi erdi-zelden bolumena 50 mL bada, zeln izango da $[\text{Br}^-(aq)]$ kontzentrazioa elektrodetik $0,08 \text{ g}$ zilar disolbatzen direnean? Zeln potentzial izango du zeldak une horretan?

DATUAK: Pisu atomikoak: $\text{Ag} = 107,9 \text{ g/mol}$
 $\text{AgBr}(s)$ izan ezik, gainontzeko gatzak guztiz disolbagarriak kontsideratu

3. Ariketa (2 puntu)

10 L-ko ontzi bat karbonilo kloruroz (COCl_2) betetzen da barruko presioa $0,67 \text{ atm}$ izan arte. 1000 K -era berotzen da, erreakzio hau gertatzen delarik:



Erreakzioa orekara heltzean, presio totala 1 atm bada, kalkulatu:

- Aurkitu oreka-konstantea (K_p).
- Aurreko atalean alpatutako oreka-egoera lortu ondoren, gas nahastea 5 L -ko ontzi batera aldatu da. Azaldu (arrazoituz) aldaketa honek zer eragin izango duen sisteman.
- 1000 K -ean ontzi horretan (aurrez hustua) $0,56 \text{ g CO}$ eta $1,42 \text{ g Cl}_2$ sartzen badira, kalkulatu CO eta Cl_2 -ren konbertsioa (portzentajearen) eta orekako presio totala eta osagal bakoltzaren presio partziala. (10L)

DATUAK: Pisu atomikoak: $\text{C} = 12 \text{ g/mol}$, $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$, $\text{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$

4. Ariketa (4 puntu)

Industria prozesu batean metanoa oxigenoarekin erreakzionarazten da gas fasean formaldehidoa lortzeko:



Zoritzarrez, baldintza hauetan, metanoaren oxidazio osoa ere lortzen da:



Konbertsioa erreaktorean 40% da eta 3 mol HCHO lortzen dira CO_2 mol bakoltzeko. Erabili den alrea ($21\% \text{ O}_2$ eta gainontzekoa N_2) metano freskoarekiko $2:1$ (O_2 :metano freskoa) proportzioan elikatzen da. Metano freskoa nahasgailu batean elikatzen da 100 mol/h -ko emari batekin. Erreaktorearen irteeran kondensadore bat aurkitzen da, lortutako ur eta formaldehido guztia likido moduan banatzen dituen, beste konposatuak gas korrontetik lorteten direlarik. Sisteman errendimendua hobetzeko kondensadoretik datorren gas korrontearan zatitua birzikulatzen da haslerako nahasgailura, gainontzekoa purgatuz. Ondorengo eskatzen da:

- Sisteman korrante guztietako konposatuen emariak kalkulatu formaldehidoarentzat 60% -ko errendimendu globala lortzeko.

QUIMICA – EXAMEN PARCIAL

Curso académico: 2017-2018

28/10/2017

Duración: 2.5 h

Nota: Todos los estudiantes deberán resolver los tres ejercicios en 150 minutos. Para resolver los ejercicios se requiere únicamente el material para escribir y calcular.

1. EJERCICIO

La Tabla N°1 presenta datos de la presión de vapor de saturación a distintas temperaturas para dos hidrocarburos volátiles: hexano y octano.

Tabla N°1

T (°C)	P ^{sat} _{hexano} (kPa)	P ^{sat} _{octano} (kPa)
68,7	101	16
79,4	137	23
93,3	197	37
107,2	284	58
125,7	456	101

La Tabla N° 2 presenta distintas temperaturas de equilibrio líquido-vapor, a una presión exterior constante de 101 kPa, para diversas mezclas binarias constituidas por hexano y octano.

Tabla N°2

T (°C)	68,7	79,4	93,3	107,2	125,7
X _{hexano}					
X _{octano}					
Y _{hexano}					
Y _{octano}					

Responda a las siguientes cuestiones:

- Realice los cálculos que precise para completar dicha tabla.
- Represente los valores obtenidos en el apartado anterior en un diagrama Temperatura frente a fracciones molares (Txy). Ver hoja adjunta (pág. 3)
- ¿Es factible que una mezcla líquida del 85% molar en hexano, esté en equilibrio con su vapor, a una temperatura de 90 °C, a 101kPa?
- Determine los porcentajes de vapor y de líquido que estarán en equilibrio a 93,3°C al calentar una mezcla líquida binaria de hexano-octano que contiene un 70% (en moles) de hexano

2. EJERCICIO

2.1. Se dispone de 2,5 L de una disolución acuosa de etilenglicol del 13,8% en peso y densidad 1,11g/mL. A partir de esta disolución se desea preparar la cantidad máxima posible de una disolución anticongelante etilenglicol-agua que ofrezca protección a -2,0°C. Además dispone de dos líquidos puros: H₂O y Etilenglicol ¿Qué líquido y qué masa habrá que añadir a la disolución de 2.5 L?

Datos: Crioscópica del H₂O (1,86°C/m); Pm etilenglicol (62); Pm agua (18).

Nota: Considere que el etilenglicol cuando se disuelve en agua ni se asocia ni se disocia.

2.2.- En un proceso experimental se genera una mezcla gaseosa equimolar de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂). Dicha mezcla se recoge sobre agua líquida en un sistema cerrado ¿Considera que se mantendrá la composición del gas? ¿Qué datos precisaría para comprobarlo? Razone la respuesta

3. EJERCICIO

El NH₄HS(s) se descompone en NH₃(g) y H₂S(g). En un recipiente de 2,5 L que contiene N₂(g) (0,200 moles) y NH₃(g) (0,050 moles) se introduce cierta cantidad de NH₄HS(s). Responda a los siguientes apartados:

- Calcule la composición molar de la mezcla gaseosa contenida en el recipiente. Suponga que se alcanza el equilibrio a 25°C.
- Si el experimento anterior se realizase partiendo exactamente de 0,50 g de NH₄HS(s) ¿Se obtendría una mezcla gaseosa de la misma composición molar que la del apartado a)? Justifique su respuesta.

DATOS: NH₄HS(s) ↔ NH₃(g) + H₂S(g) Kp(25°C) = 0,108

Peso molecular NH₄HS (51)

QUIMICA

Curso académico: 2017-2018

19/01/2018

Duración: 3.5 h

Nota: Los alumnos que no han liberado la primera parte deberán de resolver todos los ejercicios, y los alumnos que han liberado la primera parte deberán de resolver los ejercicios 2 y 3, o pueden también resolver todos los ejercicios. En cualquier caso la duración del examen será de 3,5 horas.

1. EJERCICIO (3.5 puntos)

Se dispone de tres recipientes cerrados (I, II y III) que contienen cada uno 250 mL de un disolvente A en equilibrio con su vapor. Su densidad y presión de vapor a la temperatura del experimento (25 °C) son, respectivamente, 0,978 g/mL y 44 mmHg.

- En el recipiente I se burbujea oxígeno hasta tener una concentración de equilibrio del oxígeno en el líquido de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Calcular la presión resultante. ¿Favorecería una disminución de la temperatura el proceso de disolución del oxígeno en el líquido A?
- En el recipiente II se disuelve 1,0 g de una mezcla equimolecular de 2 solutos no volátiles, B y CD. El soluto CD se disocia parcialmente en el disolvente A. La presión osmótica en la disolución obtenida es de 3,2 atm. Calcular la presión resultante en el recipiente II. ¿Cuál es el grado de disociación y a qué temperatura congelaría la disolución?
- Por último, en el recipiente III se añade un líquido volátil E cuya densidad y presión de vapor a la temperatura del experimento son respectivamente 0,792 g/mL y 94 mmHg. Considerar que, una vez alcanzado el equilibrio, la fase líquida está formada por 250 mL de A y 200 mL de E. Calcular la presión resultante en el recipiente III. ¿Cuál sería la composición del vapor en equilibrio con la mezcla líquida?

Datos:

- La constante de Henry (K_h) para el oxígeno en el disolvente A = $4,45 \cdot 10^4$ atm
- Pesos moleculares (g/mol): A = 46; B = 60; CD = 20; E = 32
- Constante crioscópica (K_c) para el líquido A = $1,99 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Temperatura normal de congelación del líquido A = -115°C .

2. EJERCICIO (3.25 puntos)

Calcule, en los siguientes casos, el pH de la disolución resultante y las concentraciones de las especies existentes en el equilibrio:

- A un recipiente que contiene 2,0 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico de pH inicial igual a 1,5 se añaden 5,0 gramos de bicarbonato sódico sólido.
- A un recipiente que contiene 2,0 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico de pH inicial igual a 3,0 se añaden 0,15 mL de ácido metanoico (1,2183 g/mL a 25°C). Este ácido, también conocido como ácido fórmico, es soluble en agua. A efectos de cálculos, considere despreciable el cambio de volumen.

Datos: PM NaHCO_3 (84) $K_{a1}\text{H}_2\text{CO}_3 = 5,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2}\text{H}_2\text{CO}_3 = 5,0 \cdot 10^{-11}$

PM HCOOH (46) $\text{p}K_a = 3,74$

3. EJERCICIO (3, 25 puntos)

Se dispone de una cuba electrolítica, con dos electrodos inertes, que contiene 0,5 L de una disolución acuosa de ioduro magnésico (MgI_2) 0,2M cuyo pH es 7,0. Responda a los siguientes apartados:

- Indique y justifique las reacciones químicas que ocurrirán al inicio de la electrólisis en el cátodo y en el ánodo. Calcule la mínima diferencia de potencial a aplicar para el comienzo de la electrólisis.
- Calcule el tiempo que deberá transcurrir para que la concentración del ión magnesio en la disolución sea el 96,5% de la concentración inicial. Considere que el valor promedio de la intensidad de la corriente eléctrica que ha circulado ha sido de 1,2 A.

DATOS: $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$

Los gases que se pudieran generar estarán a presión atmosférica

Potenciales de reducción en condiciones estándar (25 °C)

Mg^{2+}/Mg $E^0 = -2,37 \text{ V}$; $1/\text{I}^-$ $E^0 = 0,53 \text{ V}$; $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ $E^0 = -0,83 \text{ V}$; $\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1,23 \text{ V}$

Sobre-potenciales:

$\text{O}_2(\text{g}) = 0,71 \text{ V}$

$\text{H}_2(\text{g}) = -0,44 \text{ V}$

KOMIKIA

Ikasturtea: 2017-2018

2018/06/25

Iraupena: 3,5 h

1. ARIKETA (2,0 puntos)

Perkloroetilenoz (C_2Cl_4) eta karbono tetrakloruroz (CCl_4) osaturiko nahaste leial bat 1 atm-eta $85^\circ C$ -an irakiten hasten da.

- Aipaturiko kondizioetan elkarren artean dauden fase likido eta lurrun fasearen konposizioa kalkulatu ezazu (pisu portzentajea eta frakzio molar moduan eman datuak).
- a atalean lorturiko lurruna sistematik bereizl eta kondentsatu egiten da. Azken likido honen burbulla presioa kalkulatu ezazu $85^\circ C$ -an.
- Aurreko ataletan lorturiko datuak irudika itzazu Pxy diagrama batetan.

Datuak: Pisu atomikoak: C (12), Cl (35,5)
Lurrun presioak ($85^\circ C$): $P^{sat}_{CCl_4} = 246$ mmHg; $P^{sat}_{C_2Cl_4} = 970$ mmHg

2. ARIKETA (1,5 puntos)

Azido azetiko (CH_3COOH) 0,15 m ur disoluzio baten izozte puntua $-0,28^\circ C$ da. Azido azetikoaren azldotasun konstantea kalkulatu.

Datuak:

- $K_c = 1,855^\circ C/m$
- Disoluzioaren dentsitatea = 1 g/mL
- Pisu atomikoak: C (12), O (16), H (1).

3. ARIKETA (3, 25 puntú)

0,35 M den azido klorhidrikozko (HCl) 0,275 L ur disoluzio bati 3,45 gramo sodio fluoruro (NaF) gehitzen zaizkio bolumen aldaketa mesprexagarria delarik.

- Kalkulatu itzazu disoluzioaren pH-a eta erreakzioaren aurkitzen diren espezieen kontzentrazioak
- Lortutako disoluzioari beste $CaCl_2$ disoluzio kontzentratu bat tanta-tanta gehitzen bazala, determinatu zein hauspeakin sortuko den lehendabizi eta zein izango den Ca^{2+} -aren kontzentrazioa. Kontsideratu bolumena ez dela aldatzen.
- Zein efektu du pH-ren igoerak bi hauspeakinen sorreran?

Datuak:

$K_a(HF) = 6,71 \cdot 10^{-4}$; $K_{ps}(Ca(OH)_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}$; $K_{ps}(CaF_2) = 4 \cdot 10^{-11}$
NaF-ren pisu molekularra: 42

4. ARIKETA (3,25 puntú)

Jatorri Industrialeko hondakin ur batek kloruro gatz moduan disolbatuak dauden bi metal astun ditu ($NICl_2$ 6,44 g/L eta $SnCl_2$ 1,90 g/L) $25^\circ C$ -an. Metalak berreskuratu eta bide batez hondakin isuriet dagokien ingurumen legedia betetzeko helburuekin elektrolisia burutzen da. Uraren pH-a 1,0 ballora doitzen da eta konstante mantentzen da prozesu guztian zehar.

Ondorengo galderet erantzun:

- Idatzi posible diren erreakzio anodiko eta katodiko guztiak. Erreakzio horien artean aukeratu prozesua hasteko beharrezkoa den potentzial diferentzia minimoa aplikatzean gertatuko direnak. Kalkulatu potentzial diferentzia hori.
- Elektrolisaren bidez disolbatuak dauden metalletako bat forma puruan guztiz berreskuratzea posible izango da? Burutu beharrezko kalkuluak erantzuna arrazontzeko.

Datuak $25^\circ C$ -an:

Erredukzio-potentzial estandarrik (V): $Sn^{2+}/Sn(s) = -0,14$; $Ni^{2+}/Ni(s) = -0,25$; $O_2(g)/H_2O(H^+) = 1,23$;
 $H^+/H_2(g) = 0,00$; $Cl_2(g)/Cl^- = 1,36$

Gaintentsio-potentzialak (V): $O_2 = 0,30$; $H_2 = -0,34$; $Cl_2 = 0,40$

Gasik askatzekotan, hauek 1,0 atm-an egongo lirateke.

Pisu molekularrik: $NICl_2$ (128,8); $SnCl_2$ (189,7)

QUÍMICA

Curso académico: 2018-2019

07/01/2019

Duración: 3.0 h

1. EJERCICIO (4 puntos)

En un proceso industrial se utiliza etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) como materia prima. Previo al reactor se dispone de un tanque cerrado de 45 m^3 en el que se almacenan 3900 kg de etanol líquido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en equilibrio con su vapor. Sabiendo que la presión máxima a la que puede operar el tanque de forma segura es de 2.2 atm , determinar:

- La presión a la que se encuentra el tanque y la masa total de etanol (kg) almacenada en el mismo.
- La cantidad mínima (kg) de fluoruro de sodio (NaF) que se debe añadir para conseguir almacenar 3900 kg de etanol líquido de forma segura. Esta sal de NaF se disocia un 90% en etanol.
- La cantidad mínima (kg) de 1-propanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) que se debe añadir para conseguir almacenar 3900 kg de etanol líquido de forma segura. Asumir que el volumen ocupado por el gas no varía.

DATOS:

- Densidad etanol líquido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$: $0,8 \text{ kg/L}$
- Ecuación de Antoine: $\ln P_i^0 (\text{atm}) = A - \frac{B}{T (^\circ\text{C}) + C}$
- Parámetros etanol: A: 12,2917, B: 3803,98, C: 231,5
- Parámetros 1-propanol: A: 10,9237, B: 3166,38, C: 193,0
- Pesos Atómicos, C: 12, H: 1, O: 16, Na: 23, F: 19

2. EJERCICIO (3,0 puntos)

Determinar la concentración del ion carbonato una vez alcanzado el equilibrio tras mezclar las siguientes disoluciones:

- 250 mL de una disolución de carbonato sódico (Na_2CO_3) de $2,50 \%$ en peso (densidad $1,013 \text{ g/mL}$) y 250 mL de una disolución que contiene ácido nítrico (HNO_3 ; $0,100 \text{ M}$) y nitrato sódico (NaNO_3 ; $0,100 \text{ M}$).
- 100 mL de una disolución de bicarbonato sódico (NaHCO_3 ; $0,100 \text{ M}$), 100 mL de una disolución de hidróxido sódico (NaOH ; $0,100 \text{ M}$) y 300 mL de una disolución de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $1,00 \text{ M}$).

Considerar que los volúmenes son aditivos y que la temperatura es de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Peso molecular carbonato sódico: $106,0 \text{ g/mol}$

Datos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $K_{a1} \text{ H}_2\text{CO}_3 = 5,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} \text{ H}_2\text{CO}_3 = 5,0 \cdot 10^{-11}$; $K_{ps} \text{ PbCO}_3 = 1,5 \cdot 10^{-13}$

3. EJERCICIO (3,0 puntos)

Se quiere construir la siguiente pila galvánica empleando dos electrodos inertes. Uno de ellos sumergido en una celda que contiene una disolución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ y el otro electrodo en la otra celda que contiene una disolución de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Las dos celdas presentan un volumen de disolución de un litro.

- Calcular el potencial de la pila cuando el pH de la disolución es 3 en ambas celdas, siendo la concentración de las restantes especies 1 M .
- ¿A qué pH se agotará la celda?
- Cuando se obtiene una concentración de $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0002 \text{ M}$, ¿Cuánto tiempo de reacción ha pasado si la intensidad media mantenida ha sido de $0,1 \text{ A}$?

Datos: $E^0 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ V}$; $E^0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,333 \text{ V}$

QUÍMICA

Curso académico: 2018-2019

01/07/2019

Duración: 3.5 h

1. EJERCICIO (2.5 puntos)

Una mezcla que contiene un 44.0 % en peso de n-pentano (C_5H_{12}) y un 56.0 % en peso de hexano (C_6H_{14}) se mantiene a 320 K en un tanque cerrado. Suponiendo que la mezcla se comporta como una disolución ideal, y sabiendo que las respectivas presiones de saturación para los compuestos puros vienen dadas por las siguientes expresiones (donde P está en milibares y T en K):

$$\ln P_{C_5}^o = 17.533 - \frac{3318.1}{T}$$

$$\ln P_{C_6}^o = 18.057 - \frac{3837.4}{T}$$

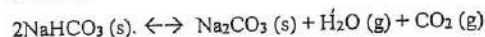
Determinar:

- La presión de burbuja y la composición molar de la fase vapor en equilibrio a dicha presión.
- La presión de rocío y la composición molar de la fase líquida en equilibrio a dicha presión.
- El diagrama P-x-y mostrando los estados que representan a los componentes de la mezcla en estado puro y los calculados en los apartados anteriores. Si la presión del tanque es de 1000 mbar, determinar la/s fase/s presentes en equilibrio.

DATOS: Masas atómicas: C (12), H (1)

2. EJERCICIO (1.5 puntos)

El $NaHCO_3$ se utiliza en la fabricación del pan. Su descomposición térmica produce pequeñas burbujas de CO_2 en el interior de la masa, provocando que ésta se hinche al hornearlo, según la reacción:



A 125 °C, la constante de equilibrio K_p tiene un valor de 3.25. Se calientan 100 g de $NaHCO_3$ a esa temperatura (125 °C) en un recipiente de 2 L de capacidad al que previamente se ha hecho el vacío. Cuando se alcanza el equilibrio,

- ¿Cuál será la presión total en el interior del recipiente?
- ¿Cuál será la composición (% masa) del sólido resultante?

DATOS: Masas atómicas: Na (23), C (12), O (16), H (1)

3. EJERCICIO (3.0 puntos)

En una cuba electroquímica a 25 °C con 1 L y dos electrodos inertes, se introducen 15 g de $NiCl_2$ en una disolución acuosa con un pH inicial de 8. Una vez alcanzado el equilibrio, se aplica una intensidad de 1.5 A con un rendimiento del 90% durante 1 h. Se debe determinar:

- El pH resultante antes del proceso electrolítico.
- Todas las posibles semi-reacciones, los potenciales de cada semi-reacción, la reacción global que ocurrirá y la mínima diferencia de potencial necesaria para que comience la electrolisis.
- ¿Cambiarán las concentraciones de Ni^{2+} y Cl^- en disolución tras la electrolisis? En caso afirmativo determinar su valor.

DATOS a 25 °C:

Potenciales de reducción estándar: $Ni^{2+}/Ni(s) = -0.257$ V, $H_2O/H_2 = -0.83$ V, $O_2/H_2O = 1.23$ V, $Cl_2/Cl^- = 1.36$ V

Potenciales de sobretensión: $O_2 (g) = 0.71$ V, $H_2 (g) = -0.44$ V, $Cl_2 (g) = 0.03$ V

$P_{H_2} = P_{H_2O} = P_{O_2} = 1$ atm

Masa molecular $NiCl_2$ (129.5)

$K_{ps} Ni(OH)_2 = 5.48 \cdot 10^{-16}$

4. EJERCICIO (3.0 puntos)

Las aguas residuales de una industria química que usa H_2SO_4 como catalizador deben ser neutralizadas antes de ser vertidas.

- Si en el laboratorio sólo se dispone de CH_3COOH , NH_4Cl , KCl , CH_3COONa y HNO_3 , indica qué especie química será la más apropiada y explica el proceso que tendrá lugar.
- Si el carácter ácido de las aguas residuales equivale a una disolución acuosa 0.040 M de H_2SO_4 , calcula su pH.
- En un laboratorio externo se tratan 50 L de la disolución equivalente 0.04 M de H_2SO_4 con 270.0 g de KOH puro. ¿Se conseguirá neutralizar el ácido? ¿Cuál será el pH final?

DATOS a 25 °C:

$K_a (CH_3COOH) = 1.8 \cdot 10^{-5}$, $K_b (NH_4OH) = 1.8 \cdot 10^{-5}$, $K_{a1} (H_2SO_4) = 1.26 \cdot 10^{-2}$

Masas moleculares: KOH (56.1), $NaOH$ (40.0)