

OPCIÓN A

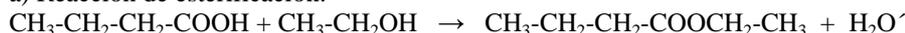
CUESTIÓN 2.- Completa e indica a qué tipo de reacción orgánica corresponden las siguientes reacciones:



e) **Nombra los cuatro compuestos orgánicos que aparecen en primer lugar en las reacciones anteriores.**

Solución:

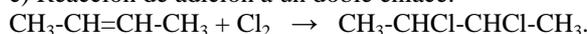
a) Reacción de esterificación:



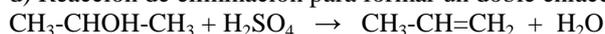
b) Reacción de sustitución:



c) Reacción de adición a un doble enlace:



d) Reacción de eliminación para formar un doble enlace:



e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ácido butanoico; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ 1-bromobutano;
 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ 2 buteno; $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ 2-propanol

PROBLEMA 1.- Se añaden 6,5 g de amoníaco a la cantidad de agua necesaria para obtener 250 mL de disolución. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

a) **Calcula el grado de disociación del amoníaco.**

b) **Calcula el pH de la disolución.**

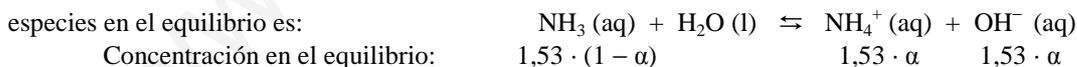
c) **Calcula la concentración de una disolución de hidróxido de potasio (KOH) de igual pH.**

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución que se prepara es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{6,5 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L}} = 1,53 \text{ M}$.

Llamando α al grado de ionización del amoníaco en disolución, la concentración de todas las especies en el equilibrio es:



Concentración en el equilibrio: $1,53 \cdot (1 - \alpha)$ $1,53 \cdot \alpha$ $1,53 \cdot \alpha$
que sustituidas en la constante básica, K_b , del amoníaco, despreciando α en el denominador por ser muy inferior a 1 y operando, sale para α el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{1,53^2 \alpha^2}{1,53 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,53}} = 3,43 \cdot 10^{-3}, \text{ que expresado en}$$

tanto por ciento es $\alpha = 0,343 \%$.

b) La concentración de iones hidróxidos es: $[\text{OH}^-] = 1,53 \cdot 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, siendo el pOH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 5,25 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 5,25 = 3 - 0,72 = 2,28$, y el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,28 = 11,72$.

c) El hidróxido de potasio es una base muy fuerte que se encuentra totalmente ionizada en disolución acuosa, por lo que, su concentración ha de ser la correspondiente a los iones hidróxidos del apartado anterior, que proporciona el pH calculado, es decir, $[\text{KOH}] = [\text{OH}^-] = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Resultado: a) $\alpha = 0,343 \%$; b) $\text{pH} = 11,72$; c) $[\text{KOH}] = 1,53 \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 10 L se hacen reaccionar 0,75 moles de H_2 y 0,75 moles de I_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$, según la ecuación: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$. Sabiendo que a esa temperatura $K_c = 50$, calcula en el equilibrio:

- El número de moles de H_2 , I_2 y de HI .
- La presión total en el recipiente y el valor de K_p .
- Justifica cómo influiría en el equilibrio un aumento de la presión.

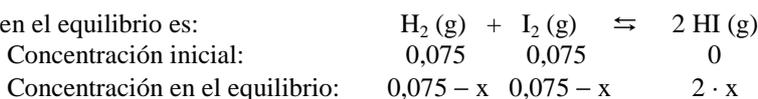
DATOS: $R = 0,082\text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Solución:

a) Al ser el volumen del reactor es 10 L, la concentración de los reactivos es la décima parte del valor de los moles introducidos, es decir, $[H_2] = [I_2] = 0,075\text{ M}$. sustancias coinciden con sus moles.

Llamando "x" a la concentración de H_2 y I_2 que reaccionan, la concentración de las especies al

inicio y en el equilibrio es:



Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow 50 = \frac{(2 \cdot x)^2 M^2}{(0,075 - x) \cdot (0,075 - x) M^2} \Rightarrow 50 \cdot (0,075 - x) \cdot (0,075 - x) = 4 \cdot x^2$$

$\Rightarrow 0,28 + 50 \cdot x^2 - 2 \cdot 50 \cdot 0,075 \cdot x = 4 \cdot x^2 \Rightarrow 46 \cdot x^2 - 7,5 \cdot x + 0,28 = 0$, que resuelta da dos valores para x; $x_1 = 0,105\text{ M}$, que se desprecia por ser mayor que la concentración de H_2 y I_2 introducidos, y $x_2 = 0,0579\text{ M}$, que es la solución correcta.

La concentración de las especies en el equilibrio es:

$$[H_2] = [I_2] = 0,075 - 0,0579 = 0,0171\text{ M}; \quad [HI] = 2 \cdot 0,0579 = 0,116\text{ M}.$$

Los moles de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio son:

$$n(H_2) = n(I_2) = M \cdot V = 0,0171\text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 10\text{ L} = 0,171\text{ moles}.$$

$$n(HI) = M \cdot V = 0,116\text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 10\text{ L} = 1,16\text{ moles}.$$

b) los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,171 + 0,171 + 1,16 = 1,5$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, proporciona el valor:

$$P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,5\text{ moles} \cdot 0,082\text{ atm} \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 723\text{ K}}{10\text{ L}} = 8,89\text{ atm};$$

La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 2 = 0$, siendo el valor de $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c = 50$.

c) Un aumento de la presión produce una disminución del volumen del reactor, lo que provoca un incremento de la concentración molar de los gases (aumenta el número de moléculas por unidad de volumen), y para corregir la alteración producida, el sistema evoluciona en el sentido de disminuir el número de moléculas por unidad de volumen, pero al ser el número de moles el mismo en ambos miembros de la ecuación, $\Delta n = 0$, (el número de moléculas es el mismo en ambos miembros), el aumento de presión no altera el equilibrio.

Resultado: a) $n(H_2) = n(I_2) = 0,171\text{ moles}$; $n(HI) = 1,16\text{ moles}$; b) $P_t = 8,89\text{ atm}$; c) $K_p = 54,3$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- A 500° K y 3 atm de presión, el PCl_5 se disocia en un 60%.

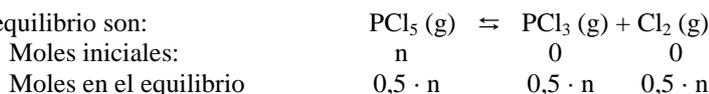


- Calcula el valor de K_c y K_p .
- Calcula las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.
- Justifica cómo influiría en el grado de disociación un aumento de la presión.

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

Solución:

a) Considerando n moles iniciales de PCl_5 , si se disocia el 50 % quedarán sin disociar la mitad de los moles iniciales, $0,5 \cdot n$, y se formarán $0,5 \cdot n$ moles de PCl_3 y $0,5 \cdot n$ moles de Cl_2 . Los moles iniciales y en el equilibrio son:



Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales $1,5 \cdot n$, son:

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{0,5 \cdot n}{1,5 \cdot n} = 0,33; \quad \chi_{\text{PCl}_3} = \frac{0,5 \cdot n}{1,5 \cdot n} = 0,33; \quad \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,5 \cdot n}{1,5 \cdot n} = 0,33, \text{ y sus correspondientes}$$

presiones parciales, por ser iguales las fracciones molares, son también iguales y de valor:

$$P_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} \cdot P = 0,33 \cdot 3 = 0,99 \text{ atm} = P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2}, \text{ y sustituyendo estos valores en la expresión de la}$$

$$\text{constante de equilibrio } K_p \text{ se obtiene el valor: } K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,99 \cdot 0,99}{0,99} = 0,99.$$

De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} \text{ y como } \Delta n = 2 - 1 = 1, K_c = \frac{0,99}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,024.$$

b) Las presiones parciales se han calculado en el apartado anterior, 0,99 atm para cada uno de los miembros del equilibrio.

c) Al aumentar la presión disminuye el volumen según pone de manifiesto la ley de Boyle-Mariotte, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles, hacia la izquierda, haciéndose menor el grado de disociación del PCl_5 .

Resultado: a) $K_p = 0,99$; $K_c = 0,024$; b) 0,99 atm para los tres gases; c) α disminuye.

PROBLEMA 2.- El fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, es un ácido monoprótico débil.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Se prepara 1 L de disolución de fenol disolviendo 4,7 gramos de dicha sustancia en agua, obteniéndose un valor de pH de 5,59. Calcula:

a) El valor de la constante de disociación del fenol.

b) El grado de disociación del fenol a esa concentración.

c) Clasifica, razonando las respuestas, las sustancias del equilibrio anterior como ácidos y/o bases.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución: a) La concentración inicial de la disolución es: $M = \frac{4,7 \text{ g}}{94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,05 \text{ M}$.

La concentración de iones H_3O^+ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,59} = 10^{0,41} \cdot 10^{-6} = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

La concentración de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ en el equilibrio es la inicial menos la que se ha ionizado, es decir, menos la concentración de H_3O^+ : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0,05 - 2,57 \cdot 10^{-6} = 4,9997 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del fenol y operando:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(2,57 \cdot 10^{-6})^2}{0,049997} = 1,32 \cdot 10^{-10}.$$

$$\text{b) } \alpha = \frac{2,57 \cdot 10^{-6}}{0,05} \cdot 100 = 5,14 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

c) La teoría de Brönsted-Lowry afirma que un ácido es toda especie química capaz de ceder un protón a otra, y base es la especie química capaz de aceptar un protón de otra. Luego, el fenol es un ácido por ceder un protón al agua, que actúa como base al aceptar un protón del fenol; el anión $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ es la base conjugada del ácido fenol, puede aceptar un protón, y el catión H_3O^+ es el ácido conjugado de la base agua al poder ceder un protón.

Resultado: a) $K_a = 1,32 \cdot 10^{-10}$; b) $\alpha = 5,14 \cdot 10^{-3} \text{ \%}$.

CUESTIÓN 3.- Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Ajusta la reacción iónica.

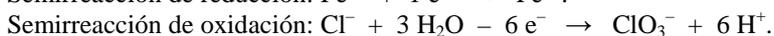
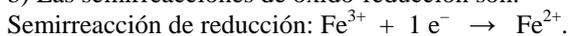
c) Ajusta la reacción global.

Solución:

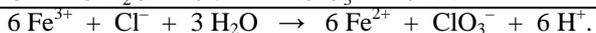
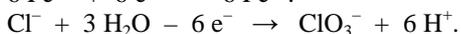
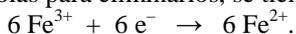
a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra especie reduciéndose ella. En esta reacción la especie oxidante es el catión Fe^{3+} .

Especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. En la reacción propuesta la especie reductora es el anión Cl^- .

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada:



c) Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, queda esta ajustada:

