

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- a) Calcula el pH de 1 L de disolución de anilina ($C_6H_5-NH_2$) 1 M.

b) Calcula el pH de 1 L de disolución $3 \cdot 10^{-4}$ M de hidróxido de sodio.

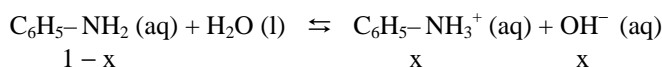
c) Indica que color presentará el indicador fenolftaleína en cada una de ellas si su intervalo de viraje es 8 – 9,5.

d) Si un limpiador industrial precisa tener un pH entre 10 y 11 para ser efectivo, ¿cuál de las dos bases anteriores, anilina o hidróxido de sodio, emplearía en su composición para usar la menor cantidad posible de base?

DATOS: $K_b(C_6H_5-NH_2) = 3,8 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) Para calcular el pH hay que conocer la concentración de iones OH^- . Llamando “x” a la concentración de base que se disocia, la concentración en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



Concentración en el equilibrio:

Llevadas estas concentraciones a la constante básica, K_b , de la anilina, despreciando x en el denominador por ser muy inferior a y operando, sale para el valor de x:

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} \Rightarrow 3,8 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{1-x} \Rightarrow x = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-8} \cdot 1} = 1,95 \cdot 10^{-4} M.$$

Esta concentración de iones OH^- permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma: $pOH = -\log [OH^-] = -\log 1,95 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 1,95 = 4 - 0,29 = 3,71$; y el pH es: $pH = 14 - pOH = 14 - 3,71 = 10,29$.

b) El NaOH es una base muy fuerte que se encuentra totalmente disociada en disolución acuosa, siendo la concentración de los iones hidróxido, OH^- , la de la disolución, es decir, $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-4}$ M.

El pOH es: $pOH = -\log [OH^-] = -\log 3 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 3 = 4 - 0,48 = 3,52$, y como $pH + pOH = 14$, resulta para el pH de la disolución: $pH = 14 - 3,52 = 10,48$.

c) Al ser el pH de la disolución básico, 10,29 y 10,48, el color que adquiere la fenolftaleína es el rojo.

d) Para utilizar la menor cantidad posible de base, dentro de los límites de pH indicados, la mejor solución sería utilizar la de mayor pH, el hidróxido de sodio.

Resultado: a) pH = 10,29; b) pH = 10,48; c) Rojo; d) Hidróxido de sodio.

CUESTIÓN 2.- a) Explica los conceptos de:

i) Equilibrio heterogéneo sólido-líquido y producto de solubilidad. ii) Solubilidad.

b) Escribe ajustada la ecuación correspondiente al equilibrio líquido-sólido, así como la expresión del producto de solubilidad en función de la solubilidad de:

i) Yoduro de plomo (II); ii) Hidróxido de aluminio.

Solución:

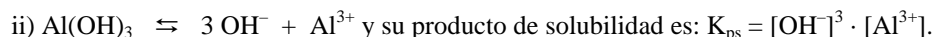
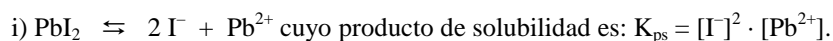
a) i) Equilibrio heterogéneo sólido-líquido es aquel en el que las sustancias que en él intervienen se encuentran uno en fase sólida y el otro en fase líquida.

En estos equilibrios la concentración de las sustancias sólidas y líquidas no se incluye en la constante de equilibrio del sistema, pues ambas son siempre constantes.

Una disolución saturada de una sal parte de ella se encuentra ionizada y otra no. Entre ambas existe un equilibrio cuya constante es el producto de la concentración de cada ión elevada a un exponente que es el coeficiente que lo acompaña en el equilibrio. Esta constante es el producto de solubilidad.

ii) Solubilidad de una sustancia es la cantidad de ella (solute) que se disuelve en determinada cantidad de líquido (disolvente).

b) El equilibrio de ionización de las sales propuestas y sus correspondientes productos de solubilidad son:



PROBLEMA 2.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:



a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ión-electrón, indicando cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

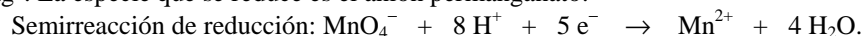
b) Si se necesitan 50 mL de disolución de permanganato de potasio 0,2 M para que reaccione toda la plata contenida en 6 g de muestra de plata impura, ¿cuál es el grado de pureza de la muestra de plata?

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,8 \text{ u}$.

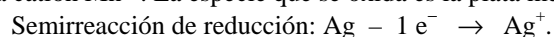
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

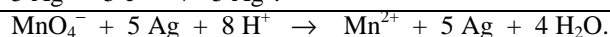
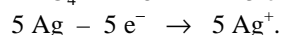
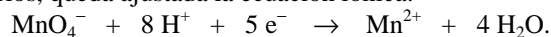
Semirreacción de reducción: Es producida por el agente reductor, Ag, que se oxida a catión plata, Ag^+ . La especie que se reduce es el anión permanganato:



Semirreacción de oxidación: Produce la oxidación el agente oxidante, el anión MnO_4^- , que se reduce a catión Mn^{2+} . La especie que se oxida es la plata metálica:

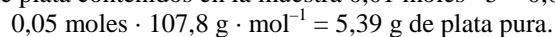


Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, queda ajustada la ecuación iónica:



b) La estequiometría de la reacción indica que un mol de permanganato reacciona con 5 moles de plata, luego, conociendo los moles de permanganato que se consumen en la reacción, cinco veces más son los que reaccionan de plata.

Moles de permanganato: $n(\text{MnO}_4^-) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, siendo los moles de plata contenidos en la muestra $0,01 \text{ moles} \cdot 5 = 0,05 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:



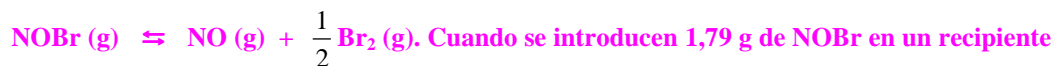
Como se partió de una muestra impura de 6 g, el porcentaje de pureza de dicha muestra es:

$$\text{Grado de pureza de la muestra} = \frac{5,39}{6} \cdot 100 = 89,83 \text{ \%}.$$

Resultado: b) 89,83 % de pureza.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Cuando se calienta bromuro de nitrosilo, NOBr, éste se disocia según el equilibrio:



Quando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1 L de capacidad y se calienta a 100 °C, la presión total cuando se alcanza el equilibrio es de 0,657 atm.

a) Calcula el número de moles de los tres gases en el equilibrio.

b) Calcula la presión parcial de cada uno de ellos en el equilibrio.

c) Calcula el valor de K_p a 100 °C.

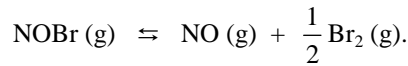
DATOS: $A_r(\text{Br}) = 79,9 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

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

$$n = \frac{a \text{ (gramos)}}{M(SO_3)} = \frac{1,79 \text{ g}}{109,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0163 \text{ moles}$$

Llamando "x" a los moles que se descomponen de NOBr, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Moles iniciales: 0,0163 0 0

Moles en el equilibrio: 0,0163 - x x 0,5 x

El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,0163 - x + x + 0,5 \cdot x = 0,0163 + 0,5 \cdot x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,5 \cdot x = \frac{0,657 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}} - 0,0163 = 0,01 \text{ moles}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

0,0163 - 0,01 = 0,0063 moles NOBr; 0,01 moles NO y 0,005 moles Br₂.

b) Llevando los moles anteriores a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_p(\text{NOBr}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0063 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,194 \text{ atm}.$$

$$P_p(\text{NO}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,01 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,305 \text{ atm}.$$

$$P_p(\text{Br}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,005 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,153 \text{ atm}.$$

c) Llevando las presiones parciales anteriores a la constante de equilibrio K_p y operando se tiene

$$\text{su valor: } K_p = \frac{P_p(\text{NO}) \cdot P_p(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}}{P_p(\text{NOBr})} = \frac{0,305 \cdot 0,153^{\frac{1}{2}}}{0,194} = 0,615.$$

Resultado: a) n (NOBr) 0,0063 moles; n (NO) = 0,01 moles; n (Br) = 0,005 moles; b) P_p (NOBr) = 0,194 atm; P_p (NO) = 0,305 atm; P_p (Br) = 0,153 atm; c) K_p = 0,615.

CUESTIÓN 3.- En una reacción del tipo $A + b B \rightarrow \text{productos}$, estudiada experimentalmente, se obtuvieron los datos de la siguiente tabla:

Experiencia	[A] (mol · L ⁻¹)	[B] (mol · L ⁻¹)	Velocidad (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,02	0,01	4,4 · 10 ⁻⁴
2	0,02	0,02	17,6 · 10 ⁻⁴
3	0,04	0,02	35,2 · 10 ⁻⁴
4	0,04	0,04	140,8 · 10 ⁻⁴

a) Calcula el orden de reacción respecto de A y respecto de B, así como el orden total.

b) Escribe la ecuación diferencial de velocidad y determina el valor de la constante cinética, indicando sus unidades.

c) Escribe la ecuación de Arrhenius y, de acuerdo con ella, razona sobre el efecto que tendrá un aumento de la temperatura en la velocidad de reacción.

Solución:

a) El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos. Es necesario, por tanto, obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo B se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo B, manteniendo constante la del NO, se cuadruplica la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo B:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [2 \cdot B]^\beta$
Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{17,6 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,010^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,010^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\alpha \Rightarrow 2^2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 2.

En las experiencias 2 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de B, la velocidad se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de A.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo A:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [2 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{35,2 \cdot 10^{-4}}{17,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta}{k \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow 2^1 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 1.

Como el orden total de una reacción es la suma de los ordenes parciales de los reactivos que intervienen en la expresión de la velocidad, dicho orden total es 3.

b) La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [A] y [B] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 2, se tiene:

$$k = \frac{v}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{17,6 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,02^2 \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot s^{-1}$$

c) Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 4.- Identifica cada una de las siguientes reacciones orgánicas:

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl + Na(CH_3-O) \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_3 + NaCl$
- $CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3$
- $CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$
- $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$
- $CH_2=CH_2 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$

Solución:

- Reacción de formación de un éter.
- Adición a un doble enlace.
- Adición a un triple enlace.
- Reacción de sustitución de un halógeno por un grupo alcohol.
- Reacción de combustión.