

## OPCIÓN A.

**PROBLEMA 1.-** Calcula el pOH de las siguientes disoluciones 0,20 M.

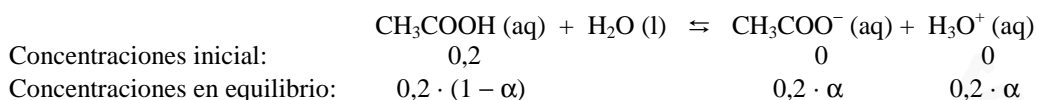
a) CH<sub>3</sub>COOH; pK<sub>a</sub> = 5.

b) Ca(OH)<sub>2</sub>.

c) NH<sub>3</sub>; pK<sub>b</sub> = 5.

Solución:

a) Al ser el pK<sub>a</sub> = 5, ello significa que el K<sub>a</sub> = 10<sup>-pK<sub>a</sub></sup> = 10<sup>-5</sup> y, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de las distintas especies, siendo α el grado de disociación son:



Sustituyendo estos valores en la constante ácida del acético, despreciando α en el denominador frente a 1 y operando se tiene para α el valor:

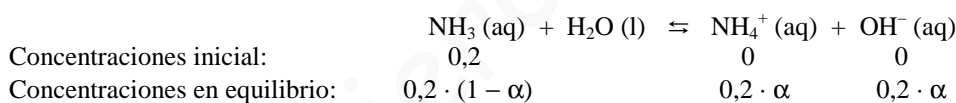
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{0,2^2 \cdot \alpha^2}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,2}} = 0,25 \cdot 10^{-2} = 0,25 \%$$

La concentración de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es 0,2 · 0,25 · 10<sup>-2</sup> = 5 · 10<sup>-4</sup> M, siendo el pH de la disolución: pH = -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = -log 5 · 10<sup>-4</sup> = 4 - log 5 = 4 - 0,7 = 3,3, y el pOH: pOH = 14 - 3,3 = 10,7.

b) El Ca(OH)<sub>2</sub> es una base muy fuerte que se encuentra totalmente ionizada, y al producirse doble número de moles de iones OH<sup>-</sup> que de base inicial, la concentración de iones OH<sup>-</sup> es 2 · 0,2 = 0,4 M, siendo el pOH de la disolución: pOH = -log [OH<sup>-</sup>] = -log 0,4 = 0,398.

c) El valor de la constante básica del amoníaco es K<sub>b</sub> = 10<sup>-pK<sub>b</sub></sup> = 10<sup>-5</sup>.

Llamando α al grado de disociación, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Operando como en el caso del acético, se tiene para α el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{0,2^2 \cdot \alpha^2}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,2}} = 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,25 \%$$

La concentración de iones OH<sup>-</sup> es 0,2 · 2,5 · 10<sup>-3</sup> = 5 · 10<sup>-4</sup> M, y el pOH de la disolución: pOH = -log [OH<sup>-</sup>] = -log 5 · 10<sup>-4</sup> = 4 - log 5 = 4 - 0,7 = 3,3.

**Resultado: a) pOH = 10,7; b) pOH = 0,398; c) pOH = 3,3.**

**PROBLEMA 2.-** En un matraz de 2 L se introducen 0,5 moles de A<sub>2</sub> y 1,0 mol de B<sub>2</sub> y se lleva a 250 °C. Se produce la reacción A<sub>2</sub> (g) + 2 B<sub>2</sub> (g) ⇌ A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> (g), reaccionando el 60% del reactivo A<sub>2</sub>.

a) Sabiendo que para esta reacción ΔH > 0, propón, justificadamente, dos formas diferentes de aumentar su rendimiento sin añadir más cantidad de reactivos.

b) Calcula K<sub>p</sub>.

DATO: R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) Por ser la reacción endotérmica, ΔH > 0, para desplazarla hacia la formación de productos, según el principio de Le Châtelier, basta suministrar calor a la reacción (incrementar la temperatura) para que esta se desplace hacia la derecha.

Otra forma de aumentar el rendimiento de la reacción, desplazar el equilibrio hacia la derecha, hacia donde aparece un menor número de moles gaseosos es, según el principio Le Châtelier, aumentando la presión.

b) Si en el equilibrio ha reaccionado el 60 % de A<sub>2</sub>, se ha consumido 0,5 · 0,60 = 0,3 moles, y de B<sub>2</sub> 1 - 2 · 0,3 = 0,6 moles, siendo los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio:

	$A_2(g) + 2 B_2(g) \rightleftharpoons A_2B_4(g)$	
Moles al inicio:	0,5      1      0	
Moles en el equilibrio:	0,2      0,4      0,3	

Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se tiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(A_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 4,28 \text{ atm.}$$

$$P(B_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 8,58 \text{ atm.}$$

$$P(A_2B_4) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,3 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 6,43 \text{ atm.}$$

Llevando las presiones parciales a la constante de equilibrio  $K_p$  y operando se tiene su valor:

$$K_p = \frac{P_p(A_2B_4)}{P_p(A_2) \cdot P_p^2(B_2)} = \frac{6,43}{4,28 \cdot 8,58^2} = 0,02.$$

**Resultado: b)  $K_p = 0,02$ .**

**PROBLEMA 3.- En la electrolisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio se hace pasar una corriente de 3,0 kA durante 2 horas. Mientras transcurre el proceso, se observa desprendimiento de hidrógeno y se obtiene cloro en medio básico.**

a) Escribe y ajusta las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo y la reacción molecular global. Utiliza el método de ajuste del ión-electrón.

b) A 25 °C y 1 atm, ¿qué volumen de cloro se obtiene?

c) ¿Qué masa de hidróxido de sodio se habrá formado en la cuba electrolítica en ese tiempo?

**DATOS.**  $E^\circ(V)$ :  $Na^+/Na = -2,71$ ;  $Cl_2/Cl^- = 1,36$ ;  $H_2O/H_2 = -0,83$ .  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(Na) = 23 \text{ u}$ ;  $F = 96485 \text{ C}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ .

Solución:

a) Al desprenderse en el proceso electrolítico cloro e hidrógeno, es obvio que el anión cloruro se oxida y, por tanto, se produce en el cátodo, y que el catión hidruro se reduce y, por ello, tiene lugar en el ánodo.

Las semirreacciones que transcurren en los correspondientes electrodos, en medio básico son:

Semirreacción anódica (oxidación):  $2 Cl^- - 2 e^- \rightarrow Cl_2(g)$ .

Semirreacción catódica (reducción):  $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-$ .

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones se obtiene la reacción iónica global:  $2 Cl^- + 2 H_2O \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2 OH^-$ , a la que corresponde la reacción molecular:  $2 NaCl + 2 H_2O \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2 NaOH$ .

b) Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de cloro desprendida en el ánodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3000 \text{ C} \cdot s^{-1} \cdot 7200 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.946,11 \text{ g, a los que corresponden los moles:}$$

$$7.946,11 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{71 \text{ g}} = 111,92 \text{ moles, que llevados a la expresión de la ecuación de los gases ideales,}$$

despejando el volumen, y sustituyendo las demás variables por sus valores, se halla el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{111,92 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2.734,88 \text{ L.}$$

c) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de  $Cl_2$  desprendido en el ánodo se obtiene dos moles de NaOH en el cátodo, luego, si en el ánodo se desprenden 111,92 moles de cloro, en

el cátodo se depositarán el doble de moles de NaOH, es decir,  $2 \cdot 111,92 = 223,84$  moles, a los que corresponden la masa:  $223,84 \text{ moles NaOH} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 8.953,6 \text{ g}$ .

**Resultado:** b)  $V = 2.734,88 \text{ L Cl}_2$ ; c)  $8.953,6 \text{ g NaOH}$ .

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Para determinar la riqueza de un mineral de cobre se hace reaccionar 1 g del mineral con una disolución de ácido nítrico 0,59 M, consumiéndose 80 mL de la disolución de ácido.

a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo e indica cuáles son las especies oxidante y reductora.

b) Ajusta por el método de ión-electrón la reacción global que se produce.

c) Calcula la riqueza en cobre del mineral.

**DATOS.** E0 (V):  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$ ;  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 = 0,78$ . Masa atómica:  $\text{Cu} = 63,5$ .

Solución:

a) En el ánodo es la oxidación del cobre, y en el cátodo la reducción del  $\text{NO}_3^-$ :

Semirreacción anódica:  $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

Semirreacción catódica:  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

La especie oxidante es la que provoca la oxidación del cobre, el anión nitrato, mientras que la especie reductora es la que provoca la reducción del ácido nítrico, el cobre.

b) Multiplicando por 2 la semirreacción catódica para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica global:

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

$2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , de donde se deduce la ecuación molecular:  $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

c) En los 80 mL de la disolución de ácido existen los moles:

Número de moles ( $\text{HNO}_3$ ):  $n = M \cdot V = 0,59 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 80 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,0472 \text{ moles}$ , y como un mol de cobre reacciona con 4 moles de ácido nítrico, ello indica que en la muestra de cobre hay  $\frac{0,0472}{4} = 0,0118$  moles de Cu, cuya masa  $0,0118 \text{ moles Cu} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,75 \text{ g}$ .

La riqueza en cobre del mineral es:  $\% \text{ Cu} = \frac{0,75 \text{ g Cu}}{1 \text{ g mineral}} \cdot 100 = 75 \%$ .

**Resultado:** c)  $\% \text{ Cu} = 75 \%$ .

**PROBLEMA 2.-** Se preparan 250 mL de una disolución de HCl a partir de 2 mL de un ácido clorhídrico comercial del 36,2 % de riqueza en masa y densidad  $1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Calcula:

a) La concentración de la disolución preparada y su pH.

b) El pH de la disolución resultante de mezclar 75 mL de la disolución final de HCl con 75 mL de una disolución de NaOH 0,1 M.

c) El volumen de disolución de NaOH 0,1 M necesario para neutralizar 10 mL de la disolución preparada de HCl.

**DATOS:**  $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ .

Solución:

$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

a) 1 L de la disolución de partida de HCl tiene una concentración molar:

$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{36,2 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,7 \text{ M}$ .

Los moles contenidos en 2 mL de esta disolución son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 11,7 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,002 \text{ L} = 0,023 \text{ moles}$ , que al diluirlos hasta 250 mL forma una disolución de concentración:  $M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,023 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,092 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (M)$ .

Por ser un ácido muy fuerte se encuentra totalmente ionizado, siendo la concentración de los iones oxonios,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la misma que la de la disolución, es decir,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,093 \text{ M}$  y el pH:  
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,3 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 9,3 = 2 - 0,97 = 1,03$ .

b) La reacción entre el HCl y el NaOH es:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , en la que se pone de manifiesto que su estequiometría es 1 a 1. Luego determinando si la reacción es completa o queda uno de los reactivos en exceso, puede determinarse el pH de la disolución resultante.

Los moles de ácido y base empleados y consumidos son:

Moles de ácido HCl:  $n = M \cdot V = 11,64 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,075 \text{ L} = 0,873 \text{ moles}$ .

Moles de base NaOH:  $n' = M' \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,075 \text{ L} = 0,0075 \text{ moles}$ .

El reactivo en exceso es el ácido clorhídrico, que por ser muy fuerte se encuentra totalmente ionizado, y su concentración es la de los iones oxonios en la disolución, es decir:

$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{(0,873 - 0,0075) \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} = 5,77 \text{ M}$ , siendo el pH de la disolución:

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,77 = 0,76$ .

c) En los 10 mL de disolución de HCl existen los moles:

Moles de ácido HCl:  $n = M \cdot V = 11,64 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,1164 \text{ moles}$ , que para ser neutralizados han de reaccionar con los mismos moles de NaOH, pues la estequiometría de la reacción, como se expuso en el apartado anterior es 1 a 1. Luego, estos moles de base de la disolución anterior se

encuentran disueltos en el volumen:  $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,1164 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,164 \text{ L}$ .

**Resultado: a)  $[\text{HCl}] = 0,092 \text{ M}$ ; b)  $\text{pH} = 0,76$ ; c)  $V = 1,164 \text{ L NaOH}$ .**

**CUESTIÓN 3.- Para los compuestos orgánicos  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ :**

a) Nómbralos e indica el tipo de isomería que presentan.

b) Razona cuál de los tres da lugar al 2-bromo-3-metilbutano como producto mayoritario de la reacción con HBr. Formula la reacción. Nombra el tipo de reacción.

c) Justifica cuál de ellos se obtendrá como producto mayoritario de la reacción de 3-metilbutan-2-ol con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Formula la reacción. Nombra el tipo de reacción.

Solución:

a) El compuesto  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  es el 2-metilbuteno-1.

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$  es el 2-metilbuteno-2.

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  es el 3-metilbuteno-1.

Al poseer todos la misma cadena carbonada y diferenciarse solo en la ubicación del doble enlace, presentan isomería de posición.

b) Solo el 3-metilbuteno-1 posee los carbonos con doble enlace disponible para adicionar una molécula de HBr, siguiendo la regla de Markovnikov, y producir el compuesto propuesto. La reacción es de adición a un doble enlace:  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ .

c) La fórmula del compuesto 3-metilbutan-2-ol es  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ , que en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  más calor, sufre una deshidratación, reacción de eliminación, para producir el compuesto 2-metilbut-2-eno. La reacción es:  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$   
3-metilbutan-2-ol 2-metilbut-2-eno.