

CUESTIÓN 1.- La reacción de obtención de polietileno a partir de eteno:

$n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n (\text{s})$, es exotérmica:

- Escribe la expresión de la constante de equilibrio, K_p .
- ¿Qué tipo de reacción de polimerización se produce?
- ¿Cómo afecta un aumento de la temperatura a la obtención de polietileno?
- ¿Cómo afecta un aumento de la presión total del sistema a la obtención de polietileno?

Solución:

a) Al ser el sistema heterogéneo, el polímero es sólido, en la constante de equilibrio K_p sólo aparece la presión parcial de las sustancias gaseosas, concretamente la correspondiente al reactivo eteno,

siendo su expresión:
$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}^n}$$

b) Se produce una polimerización de adición, pues además de no desprenderse moléculas sencillas, la macromolécula muestra la adición sucesiva de moléculas de monómero.

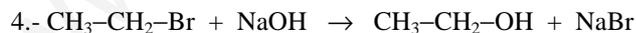
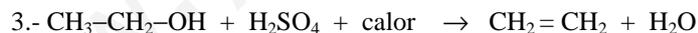
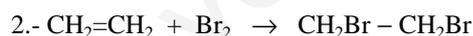
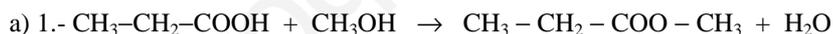
c) Por tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido endotérmico, disminuyendo la producción del polímero.

d) Por tratarse de un sistema heterogéneo en el que sólo los reactivos son gases, un aumento de la presión provoca una disminución del volumen, lo que se traduce en un incremento de las interacciones de las moléculas de eteno para disminuir su número de moles y mantener constante el producto $P \cdot V$. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciéndose la producción del polímero.

CUESTIÓN 4.- Para cada una de las siguientes reacciones:

- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{calor} \rightarrow$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow$
- Completa las reacciones.
 - Nombra los productos y reactivos orgánicos. Di de qué tipo de reacción se trata en cada caso.

Solución:



b) La primera es una reacción de esterificación (condensación) entre un ácido orgánico y un alcohol. Las especies orgánicas que intervienen en la reacción son: ácido propanoico y metanol como reactivos, y propanoato de metilo como producto de la reacción.

La segunda es una reacción de adición electrofílica al doble enlace. El reactivo es el eteno y el producto de la reacción 1,2-dibromometano.

La tercera reacción es de eliminación, siendo el reactivo etanol y el producto de la reacción eteno.

La cuarta reacción es de sustitución nucleofílica, siendo el reactivo bromoetano y el producto de reacción etanol.

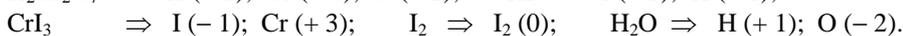
CUESTIÓN 5.- Teniendo en cuenta la siguiente reacción global, en medio ácido y sin ajustar:



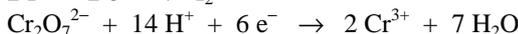
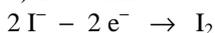
- a) Indica los estados de oxidación de todos los átomos en cada una de las moléculas de la reacción.
 b) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

Solución:

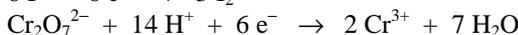
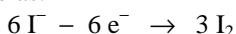
a) Los estados o números de oxidación de los átomos en cada una de las sustancias son:



b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Los electrones intercambiados se eliminan, multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas:



Los electrones intercambiados se eliminan, multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$$

y sustituyendo los coeficientes obtenidos, teniendo presente que los 14 H⁺ corresponden a 14 HI, en la ecuación molecular, se obtiene ésta ajustada, escribiendo el coeficiente 2 delante del KI:



OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio

$\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO} (\text{g}) + \text{SO}_3 (\text{g})$, siendo las concentraciones molares en el equilibrio: $[\text{NO}_2] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{SO}_2] = 0,6 \text{ M}$, $[\text{NO}] = 4 \text{ M}$ y $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ M}$.

- a) Calcula el valor de K_c a esa temperatura.
 b) Si se añade 0,4 moles de NO_2 , ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

Solución:

a) Si se conocen las concentraciones de los gases en el equilibrio, sustituyendo los valores en la constante de equilibrio K_c se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{SO}_2]} = \frac{4 \text{ M} \cdot 1,2 \text{ M}}{0,2 \text{ M} \cdot 0,6 \text{ M}} = 40.$$

b) Si se añaden 0,4 moles de $\text{NO}_2 (\text{g})$ al equilibrio, éste evoluciona desplazándose hacia la derecha hasta recuperarlo de nuevo. Llamando "x" a los moles de NO_2 que reaccionan, los nuevos moles en el equilibrio son:

$\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO} (\text{g}) + \text{SO}_3 (\text{g})$,

moles en el equilibrio: $0,2 + 0,4 - x$ $0,6 - x$ $4 + x$ $1,2 + x$

que coinciden numéricamente con las concentraciones por ser el volumen 1 L. Sustituyendo en la expresión de K_c sale como valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{SO}_2]} \Rightarrow 40 = \frac{(4+x) \text{ M} \cdot (1,2+x) \text{ M}}{(0,6-x) \text{ M} \cdot (0,6-x) \text{ M}} \Rightarrow 39 \cdot x^2 - 53,2 \cdot x + 9,6 = 0, \text{ que resuelta da}$$

para x el valor: $x = 0,214$ moles, y las nuevas concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = \frac{(0,6 - 0,214) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,386 \text{ M} = [\text{SO}_2]; \quad [\text{NO}] = \frac{(4 + 0,214) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 4,214 \text{ M};$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{(1,2 + 0,214) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 1,414 \text{ M}.$$

Resultado: a) $K_c = 40$; b) $[\text{NO}_2] = [\text{SO}_2] = 0,386 \text{ M}$; $[\text{NO}] = 4,214 \text{ M}$; $[\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- En una cámara cerrada de 10 L a la temperatura de 25 °C se introduce 0,1 mol de propano con la cantidad de aire necesaria para que se encuentre en proporciones estequiométricas con el O₂. A continuación se produce la reacción de combustión del propano gaseoso, alcanzándose la temperatura de 500 °C.

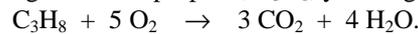
- Ajusta la reacción que se produce.
- Determina la fracción molar del N₂ antes y después de la combustión.
- Determina la presión total antes y después de la combustión.

DATOS: A_r(C) = 12 u; A_r(H) = 1 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; 80 % N₂ y 20 % O₂.

Solución:

M(C₃H₈) = 44 g · mol⁻¹; T = 273 + 25 = 298 K; T = 273 + 500 = 773 K.

a) La reacción que tiene lugar entre el propano, C₃H₈, y el oxígeno es:



b) Los moles de oxígeno que se necesitan para quemar los 0,1 moles de propano son, según la estequiometría de la reacción:

$$0,1 \text{ moles C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{5 \text{ moles O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 0,5 \text{ moles O}_2, \text{ que son el } 20 \% \text{ del elemento en el aire, siendo}$$

los moles de nitrógenos contenidos en el volumen de aire introducido en el reactor, el producto de los 0,5 moles de O₂ por el cociente entre las relaciones de N₂ y O₂ en el aire, es decir:

$$\text{Moles de N}_2: 0,5 \text{ moles O}_2 \cdot \frac{80 \text{ moles N}_2}{20 \text{ moles O}_2} = 2 \text{ moles. El número total de moles en el reactor}$$

antes de la combustión es: 0,1 moles de C₃H₈ + 0,5 moles de O₂ + 2 moles de N₂ = 2,6 moles, siendo la

fracción molar del nitrógeno en la mezcla: $\chi_{\text{N}_2} = \frac{\text{moles N}_2}{\text{moles totales}} = \frac{2 \text{ moles N}_2}{2,6 \text{ moles}} = 0,77.$

Después de la combustión, desaparecen todo el propano y oxígeno, apareciendo vapor de agua y dióxido de carbono, CO₂, cuyos moles son:

$$0,1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{3 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 0,3 \text{ moles CO}_2, \text{ y } 0,1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \cdot \frac{4 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 0,4 \text{ moles H}_2\text{O}; \text{ siendo}$$

el número total de moles: 0,3 moles de CO₂ + 0,4 moles de H₂O + 2 moles de N₂ = 2,7 moles, pues el N₂ que no participa de la reacción permanece constante, correspondiendo a la fracción molar del N₂ el valor:

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{\text{moles N}_2}{\text{moles totales}} = \frac{2 \text{ moles N}_2}{2,7 \text{ moles}} = 0,74.$$

c) La presión antes y después de la reacción de combustión se determina, sustituyendo los moles totales en la ecuación de estado de los gases ideales.

Antes de la combustión la presión es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 6,35 \text{ atm};$$

Después de la combustión:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,7 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 773 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 17,11 \text{ atm}.$$

Resultado: b) $\chi_1 = 0,77$ y $\chi_2 = 0,74$; c) $P_1 = 6,35 \text{ atm}$ y $P_2 = 17,11 \text{ atm}$.