

FASE GENERAL

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Considera los ácidos orgánicos monopróticos: úrico, benzoico, láctico y butanoico.

- a) **Ordénalos en orden creciente de acidez en disolución acuosa.**
- b) **Justifica cuál de sus bases conjugadas tiene menor valor de K_b .**
- c) **Justifica cuál será la base conjugada más fuerte.**
- d) **Escribe la fórmula semidesarrollada del ácido butanoico.**

DATOS: $K_a(\text{úrico}) = 5 \cdot 10^{-6}$; $K_a(\text{benzoico}) = 6,6 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{láctico}) = 1,4 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{butanoico}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) Un ácido en disolución acuosa es tanto más fuerte, más ácido, cuanto mayor es el valor de su constante de acidez, pues de ello depende su mayor o menor grado de ionización, es decir, su mayor o menor concentración de protones en disolución. Mientras mayor sea la extensión de la ionización del ácido mayor es su acidez. De los valores de las constantes ácidas que se proponen, el orden creciente de acidez de las disoluciones acuosas es: ácido úrico < ácido benzoico < ácido butanoico < ácido láctico.

b) Las constantes ácida y básica de un ácido y su base conjugada vienen relacionadas por la expresión: $K_a \cdot K_b = K_w$, de donde, $K_b = \frac{K_w}{K_a}$. De los valores propuestos para las constantes ácidas se deduce que la constante básica de menor valor es la correspondiente al ácido láctico. En efecto:

$K_b = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-4}} = 7,14 \cdot 10^{-11}$, mientras que las demás son del orden de 10^{-9} y 10^{-10} , de mayor valor.

c) La base conjugada más fuerte es la que posee una constante básica de mayor valor, de donde se deduce que la base conjugada correspondiente al ácido úrico, el más débil, es la más fuerte. El valor de su K_b es: $K_b = \frac{10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-6}} = 1,96 \cdot 10^{-9}$, mientras que las demás poseen un valor de su K_b del orden de 10^{-10} y 10^{-11} , de menor valor.

d) La fórmula semidesarrollada del ácido butanoico es: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

CUESTIÓN 3.- Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) **En una pila galvánica, la reacción de reducción tiene lugar en el ánodo.**
- b) **En la pila Daniell, la reducción de los cationes Cu^{2+} tiene lugar en el polo positivo de la pila.**
- c) **En una pila galvánica, el polo negativo recibe el nombre de cátodo.**
- d) **En la pila Daniell, la oxidación del Zn tiene lugar en el ánodo.**

Solución:

Una pila galvánica o de Daniell es un dispositivo que produce corriente eléctrica a partir de una reacción espontánea de oxidación-reducción. Consta de dos electrodos, unidos por un conductor eléctrico, sumergidos en dos disoluciones conectadas por un puente salino, que cierra el circuito y mantiene la neutralidad eléctrica de las dos disoluciones, anódica y catódica.

a) Falsa. En toda pila galvánica el polo negativo, ánodo, lo constituye el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, y en él tiene lugar la reacción de oxidación.

b) Verdadera. En la pila galvánica o de Daniell el polo positivo, cátodo, lo forma el electrodo con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, y en él tiene lugar la reacción de reducción, por lo que los iones Cu^{2+} se reducen a Cu. Esto se comprueba por el aumento de peso que experimenta la barra de cobre.

c) Falsa. Cómo se ha expuesto en el apartado a), el polo negativo de la pila recibe el nombre de ánodo.

d) Verdadera. En el ánodo de la pila se produce la oxidación del electrodo Zn a iones Zn^{2+} . La demostración de este hecho se comprueba por la disminución del peso de la barra de cinc.

PROBLEMA 2.- En un reactor se introducen 5 moles de tetraóxido de dinitrógeno gaseoso, que tiene en el recipiente una densidad de $2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Este compuesto se descompone según la reacción:

$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$, y en el equilibrio a 325 K la presión es de 1 atm. Determina en estas condiciones:

- El volumen del reactor.
- El número de moles de cada componente en el equilibrio.
- El valor de la constante de equilibrio K_p .
- El valor de la constante de equilibrio K_c .

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

Solución:

a) De la definición de densidad se determina el volumen del reactor. Primero se calcula la masa del N_2O_4 multiplicando los moles por su factor de conversión g·mol.

$$5 \text{ moles } \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{92 \text{ g } \text{N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4} = 460 \text{ g de donde:}$$

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \Rightarrow 2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{460 \text{ g}}{V} \Rightarrow V = \frac{460 \text{ g}}{2,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 200 \text{ L.}$$

b) Se determinan los moles totales en el equilibrio despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 200 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 325 \text{ K}} = 7,5 \text{ moles, y como en el}$$

equilibrio hay 2 moles de NO_2 por cada mol de N_2O_4 , dividiendo estos moles entre 3 se hallan los moles de N_2O_4 en el equilibrio, que multiplicados por 2 dan los moles de NO_2 en el equilibrio. Luego, en el equilibrio hay $\frac{7,5 \text{ moles}}{3} = 2,5 \text{ moles de } \text{N}_2\text{O}_4$, y $2,5 \cdot 2 = 5 \text{ moles de } \text{NO}_2$.

c) Las fracciones molares de cada especie en el equilibrio son:

$$\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{2,5}{7,5} = 0,33; \quad \chi_{\text{NO}_2} = \frac{5}{7,5} = 0,67, \text{ y sus presiones parciales:}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_t = 0,33 \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}; \quad P_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_t = 0,67 \cdot 1 \text{ atm} = 0,67 \text{ atm, y}$$

llevando estos valores a la constante de equilibrio K_p y operando, sale el valor:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2 \cdot P_t^2}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_t} = \frac{0,67^2 \cdot 1^2 \text{ atm}^2}{0,33 \cdot 1 \text{ atm}} = 1,36 \text{ atm.}$$

d) De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, sustituyendo valores y operando sale para K_c el

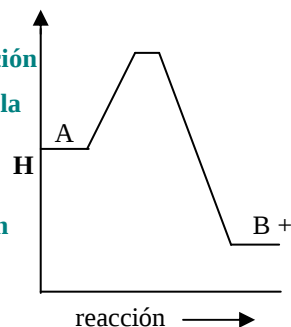
$$\text{valor: } K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^1} = \frac{1,36 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 325 \text{ K}} = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Resultado: a) $V=200 \text{ L}$; b) 2,5 moles N_2O_4 y 5 moles NO_2 ; c) $K_p = 1,36 \text{ atm}$; d) $K_c = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- El diagrama energético adjunto corresponde a una reacción química $A \rightleftharpoons B + C$, para la cuál $\Delta S = 60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ y el valor absoluto de la variación de entalpía es $|\Delta H| = 45 \text{ kJ}$.

- Justifica si la reacción es espontánea a 25°C .
- Indica si un aumento de temperatura aumentará más la velocidad de la reacción directa $A \rightarrow B + C$ o de la reacción inversa $B + C \rightarrow A$.



Solución:

a) Una reacción es espontánea si su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, si $\Delta G < 0$, y como la expresión que determina su valor es $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, para que se cumpla la condición de espontaneidad ha de ser $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$. En efecto, por ser la reacción exotérmica, $\Delta H < 0$, y por ser 45 kJ mayor que $298 \text{ K} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 17,88 \text{ kJ}$, es fácil deducir, llevando estos valores a la expresión anterior, que $\Delta G = -40 \text{ kJ} - 17,88 \text{ kJ} = -57,88 \text{ kJ}$, lo que indica que la reacción es espontánea a 25°C .

b) La velocidad de una reacción es proporcional al valor de la constante de velocidad, y esta se encuentra influenciada por la temperatura según indica la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, en la que se aprecia, que si se aumenta la temperatura aumenta el valor del exponente, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta el valor de la potencia, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, aumenta el valor de k , y en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción.

Ahora bien, como la reacción directa es exotérmica, si se suministra calor por un aumento de la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, es decir, en el sentido de la reacción endotérmica, por lo que se deduce, que un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de la reacción inversa, $B + C \rightarrow A$.

CUESTIÓN 2.- Considerando el equilibrio existente entre el oxígeno molecular y el ozono, de acuerdo a la reacción $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$, cuya entalpía de reacción es $\Delta H_r = 284 \text{ kJ}$, justifica:

- El efecto que tendría sobre el equilibrio un aumento de la presión del sistema.
- El efecto que tendría sobre la cantidad de ozono en el equilibrio una disminución de la temperatura.
- El efecto que tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador.
- El efecto que tendría sobre la constante de equilibrio K_p añadir más ozono al sistema.

Solución:

a) Un aumento de la presión produce una disminución del volumen del reactor, lo que se traduce en un aumento de la concentración molar de los gases y, por tanto, en un incremento del número de moléculas por unidad de volumen.

Para reducir esta alteración, el sistema evoluciona restableciendo un nuevo equilibrio haciendo reaccionar moléculas de O_2 para producir más moléculas de O_3 , disminuyendo de esta forma el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, el sistema desplaza el equilibrio, hasta alcanzar uno nuevo, en el sentido en el que aparece un menor número de moles de gas, hacia la derecha.

b) Por ser la reacción endotérmica, si se absorbe calor del sistema disminuyendo la temperatura, el sistema contrarresta la alteración producida evolucionando, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, desprendiendo calor, para lo que realiza la reacción exotérmica, es decir, se desplaza hacia la derecha aumentando la cantidad de ozono.

c) Un catalizador es una especie que sólo participa en la reacción disminuyendo la energía de activación e incrementando la velocidad de reacción de los procesos directo e inverso, por tanto, no afecta al valor de la constante de equilibrio ni influye en el desplazamiento de este en ningún sentido.

d) La adición de un gas inerte que no reacciona con los gases del sistema gaseoso en equilibrio, eleva la presión total del sistema y, al mismo tiempo, disminuye la fracción molar de los gases, por lo que no cambia la presión parcial de éstos ni su concentración molar, lo que indica, que no sufre perturbación el equilibrio del sistema.

PROBLEMA 2.- Se prepara una disolución de ácido benzoico, C_6H_5COOH , cuyo pH es 3,1, disolviendo 0,61 g del ácido en agua hasta obtener 500 mL de disolución. Calcula:

- El grado de disociación del ácido benzoico.
- La constante de acidez del ácido benzoico.
- La constante de basicidad del ácido benzoico.
- El volumen de hidróxido de sodio 0,1 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución del ácido.

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

Solución:

$$M(C_6H_5COOH) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución es: } M = \frac{0,61 \text{ g}}{0,500 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}.$$

La concentración de iones H_3O^+ y $C_6H_5COO^-$ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,1} = 10^{0,9} \cdot 10^{-4} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La concentración de C_6H_5COOH en el equilibrio es la inicial menos la de H_3O^+ :

$$[C_6H_5COOH] = 0,01 - 0,000794 = 0,00921 \text{ M}.$$

Como el grado de disociación se obtiene multiplicando por cien el cociente de dividir la concentración del ión benzoato entre la concentración inicial del ácido, se tiene para α el valor:

$$\alpha = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{0,01} \cdot 100 = 7,94 \text{ \%}.$$

b) Sustituyendo las concentraciones anteriores en la constante K_a del ácido benzoico y operando:

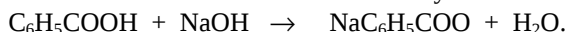
$$K_a = \frac{[C_6H_5CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{9,21 \cdot 10^{-3}} = 6,84 \cdot 10^{-5}.$$

c) La relación entre las constantes ácida y básica de un ácido viene dada por la expresión:

$K_a \cdot K_b = K_w$, de donde, despejando K_b , sustituyendo valores y operando, queda:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,84 \cdot 10^{-5}} = 1,46 \cdot 10^{-10}.$$

d) La reacción de neutralización entre el ácido benzoico y el hidróxido de sodio es:



Como la reacción transcurre mol a mol, para que la neutralización sea completa es necesario el mismo número de moles de ácido que de base.

Los moles de ácido benzoico en el volumen dado son:

$$M = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow n = M \text{ (moles} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot V \text{ (L)} = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ moles, que son}$$

los que se necesitan de base, por lo que el volumen de disolución que hay que tomar es:

$$M = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V = \frac{n \text{ (moles)}}{M \text{ (moles} \cdot \text{L}^{-1})} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ moles NaOH}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,005 \text{ L} = 5 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $\alpha = 7,94 \text{ \%}$; b) $K_a = 6,84 \cdot 10^{-5}$; c) $K_b = 1,46 \cdot 10^{-10}$; d) $V = 5 \text{ mL}$.

PRUEBA ESPECÍFICA

MADRID

CUESTIÓN 1A.- Una reacción química del tipo $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$, tiene a 25 °C una constante cinética $k = 5,0 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el orden de la reacción anterior?
- ¿Cómo se modifica el valor de la constante k si la reacción tiene lugar a una temperatura inferior?
- ¿Por qué no coincide el orden de reacción con la estequiometría de la reacción?
- ¿Qué unidades tendría la constante cinética si la reacción fuera de orden 1?

Solución:

a) Orden de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]^x$ y sus unidades son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que, si se despeja la concentración de A, se sustituyen las demás variables por sus unidades y se opera, se obtiene, a partir de las unidades que resultan para A, el coeficiente x.

$$[A]^x = \frac{v}{k} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}}}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}}} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \Rightarrow \text{ y como la concentración de una disolución se}$$

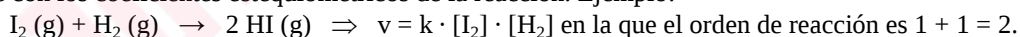
expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, es fácil comprender que la x a la que se encuentra elevada la concentración A vale 2, por lo que el orden de la reacción es 2.

b) La constante de velocidad k es característica de cada reacción, y su valor depende, entre otros factores, de la temperatura, por lo que si la reacción se lleva a una temperatura inferior, ello lleva consigo un cambio en el valor de la constante k . En efecto, la ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad con la frecuencia de los choques de los reactivos, con la energía de activación y

con la temperatura absoluta: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ en la que se puede observar como si aumenta la temperatura, aumenta el exponente, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta la potencia, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, y por tanto, aumenta k .

Si la temperatura en vez de subir baja, disminuye el exponente, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, disminuye la potencia, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, y por tanto, disminuye k . Luego, si la reacción transcurre a menor temperatura, el valor de k es menor.

c) Sólo en las reacciones elementales con una sola ecuación de velocidad, el orden de reacción coincide con los coeficientes estequiométricos de la reacción. Ejemplo:



En cambio, en los procesos no elementales, que transcurren en varias etapas y por ello presenta varias velocidades (mecanismo de reacción), el orden de la reacción nunca coincide con los coeficientes estequiométricos de los reactivos.

d) Si la reacción fuera de orden 1, las unidades de la constante cinética sería s^{-1} . En efecto, si se despeja k de la ecuación cinética correspondiente y se sustituyen las variables conocidas por sus

$$\text{unidades y se opera: } v = k \cdot [A] \Rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}.$$

CUESTIÓN 2A.- Para una disolución acuosa de un ácido HA de $K_a = 10^{-5}$, justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Cuando se neutraliza con una base, el pH es diferente a 7.
- Cuando se duplica la concentración de protones de la disolución, su pH se reduce a la mitad.
- La constante de acidez de HA es menor que la constante de basicidad de su base conjugada.
- Si se diluye la disolución del ácido, su grado de disociación permanece constante.

Solución:

a) Verdadera. En la neutralización se forma la correspondiente sal totalmente ionizada. Si la base que se emplea es fuerte, el catión de la sal, ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte, no sufre hidrólisis, mientras que el anión de la sal, base conjugada muy fuerte del ácido débil sufre hidrólisis con producción de iones hidróxidos, OH^- , por lo que el pH de la disolución resultante es básico, superior a 7.

b) Falsa. Si se duplica la concentración de protones de la disolución, al ser el pH el logaritmo cambiado de signo de la concentración, resulta que al pH actual hay que restarle el logaritmo de 2, y el resultado nunca es la mitad del pH anterior. Ejemplo: suponiendo que la concentración de protones de la disolución es, $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$, el pH es 2, y si se duplica la concentración de protones, $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, al tomar logaritmos resulta para el pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (2 \cdot 10^{-2}) = -\log 10^{-2} - \log 2 = 2 - 0,30 = 1,7$, que es obvio no es la mitad del pH inicial.

c) Falsa. El producto de las constante de acidez y basicidad de un ácido y su base conjugada es siempre 10^{-14} , K_w , es decir, $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$. Despejando K_b de la expresión, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale para K_b el valor: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$, que es obvio es menor que 10^{-5} .

d) Falsa. Siendo α el grado de disociación, su valor se obtiene (despreciando α frente al valor de la concentración), hallando la raíz cuadrada al cociente entre el valor de la constante de acidez y el de la concentración, es decir, $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[\text{HA}]}}$, y se deduce fácilmente que al disminuir el valor de $[\text{HA}]$, el cociente aumenta su valor y la raíz cuadrada del mismo también.

PROBLEMA 2A.- Se parte de 150 gramos de ácido etanoico, y se quieren obtener 176 gramos de etanoato de etilo por reacción con etanol.

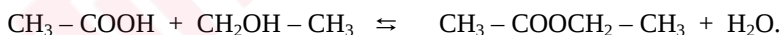
- Escribe la reacción de obtención del etanoato de etilo indicando de qué tipo es.
- Sabiendo que K_c vale 5, calcule los gramos de alcohol que hay que utilizar.
- Calcula las fracciones molares de cada uno de los 4 compuestos presentes en el equilibrio.

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

Solución:

$M(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CH}_3 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3) = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La reacción entre el ácido etanoico y el etanol es de esterificación y su ecuación es:



b) Los moles de ácido acético del que se parte y de acetato de etilo que se obtienen son:

$$150 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}} = 2,5 \text{ moles de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$176 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3) \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3}{88 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3} = 2 \text{ moles de } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3.$$

Los moles de cada una de las sustancias al inicio y en el equilibrio, llamando x a los moles de ácido acético que reacciona y que la estequiometría de la reacción es 1 a 1, son:

	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$+$	$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3$	$+$	H_2O
Inicio:	2,5				0		0
Equilibrio:	0,5				2		2

Las concentraciones de ácido acético, acetato de etilo, agua y etanol, suponiendo que son b los moles de etanol en el equilibrio y V el volumen del reactor, son: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,5 \text{ moles}}{V}$;

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] = \frac{2 \text{ moles}}{V}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2 \text{ moles}}{V}; \quad [\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_3] = \frac{b \text{ moles}}{V}.$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de b:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [CH_2OHCH_3]} \Rightarrow 5 = \frac{\frac{2}{V} \cdot \frac{2}{V}}{\frac{0,5}{V} \cdot \frac{b}{V}} = \frac{4}{0,5 \cdot b} \Rightarrow 2,5 \cdot b = 4 \Rightarrow b = \frac{4}{2,5} = 1,6,$$

que son los moles de etanol en el equilibrio, y como han reaccionado, según la estequiometría de la reacción 2 moles, los moles de etanol que se introdujeron inicialmente son 3,6 moles.

c) Los moles totales de las cuatro especies en el equilibrio son: $n_t = 0,5 + 1,6 + 2 + 2 = 6,1$, por lo que al dividir los moles de cada una de las especies en el equilibrio por los moles totales, se obtienen las fracciones molares de cada una.

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{0,5}{6,1} = 0,082; \quad \chi_{CH_3CH_2OH} = \frac{1,6}{6,1} = 0,262; \quad \chi_{CH_3COOCH_2CH_3} = \chi_{H_2O} = \frac{2}{6,1} = 0,328$$

Resultado: b) 3,6 moles; c) $\chi(\text{acético}) = 0,082$; $\chi(\text{etanol}) = 0,262$; $\chi(\text{acetato}) = 0,328 = \chi(\text{agua})$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1B.- Considerando las moléculas H_2CO (metanal) y Br_2O (óxido de dibromo):

- Representa su estructura de Lewis.
- Justifica su geometría molecular.
- Razona si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

DATOS: Números atómicos: C (Z = 6), O (Z = 8), H (Z = 1), Br (Z = 35)

Solución:

a) Para escribir la estructura de Lewis de una molécula, hay que determinar el átomo central al que se unen los demás átomos y los números de electrones siguientes:

1º.- Número total de electrones de valencia, **n**, de los átomos, supuesta estructura de gas noble.

2º.- Número total de electrones de valencia, **v**, que poseen los átomos de la molécula.

3º.- Número total de electrones compartidos, **c**, entre los átomos de la molécula. Se obtiene de la diferencia $c = n - v$.

4º.- Número total de electrones no compartidos, **s**, de los átomos de la molécula. Se obtiene de la diferencia $s = v - c$.

En la molécula H_2CO , el átomo central es el C, y la configuración electrónica del último nivel de los átomos que conforman la molécula es: H: $1s^1$; C: $2s^2 2p^2$; O: $2s^2 2p^4$.

Los valores de los números antes citados son:

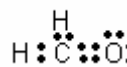
Los electrones **n** son: $n = 2 e^- \cdot 2 (H) + 1 (C) \cdot 8 e^- + 8 e^- \cdot 1 (O) = 20 e^-$.

Los electrones **v** son: $n = 1 e^- \cdot 2 (H) + 1 (C) \cdot 4 e^- + 6 e^- \cdot 1 (O) = 12 e^-$.

Los electrones **c** son: $c = 20 e^- - 12 e^- = 8 e^-$.

Los electrones **s** son: $s = 12 e^- - 8 e^- = 4 e^-$.

Distribuyendo los electrones **c** y **s** alrededor de los átomos de la molécula se determina la estructura de Lewis de la molécula:



En la molécula Br_2O , el átomo central es el O, y las configuraciones electrónicas del último nivel de los átomos que componen la molécula son: O: $2s^2 2p^4$; Br: $4s^2 4p^5$.

Operando como en el caso anterior se obtienen los números de electrones antes mencionados:

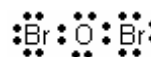
Los electrones **n** son: $n = 8 e^- \cdot 2 (Br) + 8 e^- \cdot 1 (O) = 24 e^-$.

Los electrones **v** son: $n = 7 e^- \cdot 2 (Br) + 6 e^- \cdot 1 (O) = 20 e^-$.

Los electrones **c** son: $c = 24 e^- - 20 e^- = 4 e^-$.

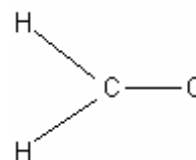
Los electrones **s** son: $s = 20 e^- - 4 e^- = 16 e^-$.

La colocación de los electrones **c** y **s** alrededor de los átomos de la molécula determinan la estructura de Lewis de la molécula:



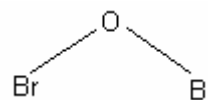
b) La teoría RPECV dice: los pares de electrones compartidos y libres situados alrededor del átomo central, adquieren determinadas direcciones en el espacio para conseguir la mínima repulsión entre ellos. La orientación adquirida determina la geometría de la molécula.

En la molécula H_2CO , sin pares de electrones libres sobre el átomo central, C, los pares de electrones enlazantes se dirigen hacia los vértices de un triángulo



equilátero distorsionado, siendo la geometría de la molécula plana trigonal.

Para la molécula Br_2O con 2 pares de electrones libres sobre el átomo central, O, los pares de electrones enlazantes se orientan dando lugar a una geometría molecular angular.



c) Una molécula poliatómica posee momento dipolar si la resultante de los momentos dipolares de los enlaces es mayor de cero.

En la molécula H_2CO , los enlaces $\text{H} - \text{C}$ son casi apolares, mientras que el enlace $\text{C} - \text{O}$ se encuentra polarizado por la apreciable diferencia de electronegatividad entre el C y O. La geometría molecular hace que la molécula sea polar por poseer momento dipolar resultante.

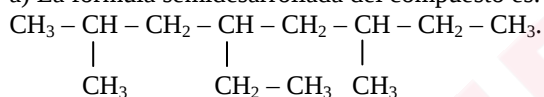
Los enlaces $\text{Br} - \text{O}$ en la molécula Br_2O , debido también a la apreciable diferencia de electronegatividad entre los átomos de Br y O, están polarizados, y la geometría molecular hace que la molécula sea polar.

CUESTIÓN 3B.- Para el alcano 4-etil-2,6-dimetiloctano:

- Escribe su fórmula semidesarrollada y su fórmula molecular.
- Escribe y ajuste la reacción de formación estándar de dicho alcano.
- Escribe y ajuste la reacción de combustión de dicho alcano.
- Formula y nombra un compuesto de igual fórmula molecular pero distinta fórmula semidesarrollada.

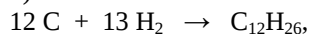
Solución:

a) La fórmula semidesarrollada del compuesto es:

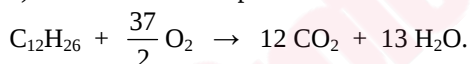


La fórmula molecular es $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

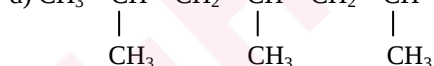
b) La formación estándar es la que se produce a partir de sus elementos:



c) La ecuación correspondiente a la reacción de combustión es:



d) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.



2,4,6-trimetilnonano.

PROBLEMA 1B.- Se disuelven 1,68 gramos de hidróxido de potasio en agua hasta alcanzar un volumen de 100 mL.

- Calcula el pH de la disolución obtenida.
- Calcula cuántos mL de ácido clorhídrico 0,6 M hacen falta para neutralizar 50 mL de la disolución de hidróxido de potasio, y cuál es el pH de la disolución final.
- Calcula el pH de la disolución que se obtiene al añadir 250 mL de agua a 50 mL de la disolución inicial de hidróxido de potasio.

DATOS: $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{KOH}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Primero se determinan los moles de KOH que se disuelven y de ellos la concentración.

$$1,68 \text{ g KOH} \cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} = 0,03 \text{ moles. La molaridad es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,03 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,3 \text{ M.}$$

Por tratarse de una base muy fuerte, la concentración de iones hidróxidos en disolución es la misma que la de la base, es decir, $[\text{OH}^-] = 0,3$, por lo que puede determinarse el pH de la disolución de dos formas:

1º.- Obteniendo el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a partir de la expresión $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w = 10^{-14}$;

2º.- Calculando el pOH y de la expresión $\text{pOH} + \text{pH} = 14$.

Procediendo de la segunda forma, el pOH es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,3 = 0,523$, y el pH de la disolución: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,523 = 13,477$.

b) Los moles de base contenidos en los 50 mL de disolución se obtienen de la definición de molaridad: $M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot V = 0,3 \text{ moles} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,015 \text{ moles}$.

La ecuación de neutralización es: $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, donde se aprecia como 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, por lo que, en el volumen de HCl 0,6 M han de ir disueltos 0,015 moles.

Procediendo como en el caso de la base pero despejando ahora el volumen:

$$M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,015 \text{ moles}}{0,6 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,025 \text{ L} = 25,0 \text{ mL}.$$

La sal formada, KCl, se encuentra completamente ionizada en disolución, y por ser los iones K^+ y Cl^- el ácido y base conjugados muy débiles de las correspondientes base y ácido muy fuertes, no sufren hidrólisis y la disolución adquiere un pH neutro, es decir, $\text{pH} = 7$.

c) Aunque se tomen 50 mL de disolución de hidróxido de potasio, su concentración sigue siendo 0,3 M. En efecto, en el apartado anterior se determinó que los moles de KOH contenidos en los 50 mL de disolución son 0,015 moles, siendo la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,015 \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,3 \text{ M}$.

Luego, si se diluyen los 50 mL de disolución con 250 mL de agua, al no cambiar el número de moles disueltos, la nueva concentración de la disolución es: $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,015 \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, por lo que, procediendo como en el apartado a), se tiene para el pH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,05 = 1,3 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7.$$

Resultado: a) pH = 13,477; b) V = 25,0 mL; pH = 7; c) pH = 12,7.