

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un matraz de 1 litro se introducen 6,26 g de pentacloruro de fósforo y se calienta a 250 °C produciéndose su descomposición para formar tricloruro de fósforo y cloro (dicloro) según la reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2 atm. Calcula:

- El grado de disociación (α) del pentacloruro de fósforo.
- Las presiones parciales de los gases presentes en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p .

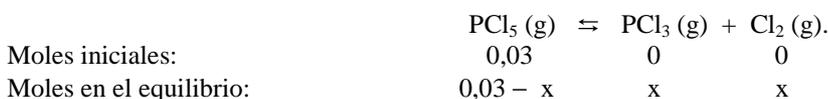
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{P}) = 31 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de PCl_5 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{a \text{ gramos}}{M(\text{SO}_3)} = \frac{6,26 \text{ g}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,03 \text{ moles}$$

Llamando "x" a los moles que se descomponen de PCl_5 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,03 - x + 2 \cdot x = 0,03 + x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular el valor de x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}} - 0,03 = 0,017 \text{ moles.}$$

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

$0,03 - 0,017 = 0,013$ moles PCl_5 ; $0,017$ moles PCl_3 y de Cl_2 .

El grado de disociación, en %, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre los moles en el equilibrio (moles disociados) y los iniciales: $\alpha = \frac{0,017}{0,03} \cdot 100 = 56,7 \%$.

b) Las presiones parciales de cada gas se obtienen llevando sus moles a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las demás variables por sus valores y despejando la presión:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{PCl}_5} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,013 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,56 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,017 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,73 \text{ atm}$$

c) Al ser el volumen del reactor 1 L, los moles de cada especie son sus concentraciones, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c , se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,017 \text{ M} \cdot 0,017 \text{ M}}{0,013 \text{ M}} = 0,222.$$

De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,222 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K})^1 = 0,94 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $\alpha = 56,7 \%$; b) $P_{(\text{PCl}_5)} = 0,73 \text{ atm}$; $P_{(\text{PCl}_3)} = P_{(\text{Cl}_2)} = 0,73 \text{ atm}$; c) $K_c = 0,222$; $K_p = 0,94$.

PROBLEMA 2.- Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a) Una disolución de hidróxido de calcio (dihidróxido de calcio) 0,02 M.

b) Una disolución acuosa de cianuro de hidrógeno (ácido cianhídrico) 0,2 M.

DATO: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Al ser el Ca(OH)_2 una base muy fuerte se encuentra totalmente disociada, según la expresión:
 $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, siendo la concentración de los iones hidróxidos, OH^- , el doble del de la disolución, es decir, $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,02 \text{ M} = 0,04 \text{ M}$, y el pOH de la disolución es:
 $\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0,04) = 1,4$, y de la expresión $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, sustituyendo valores se tiene:
 $\text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6$.

b) La ecuación de la ionización del ácido es: $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
 Llamando "x" a la concentración de ácido que se disocia, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{HCN} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{Concentración en el equilibrio:} & & 0,2 - x & & & & x \quad x \\ \text{Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:} & & & & & & \end{array}$$

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,2 - x}, \text{ despreciando } x \text{ en el denominador y operando:}$$

$x = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, que es la concentración de los iones oxonios, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,1 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,1 = 5 - 0,041 = 4,96$.

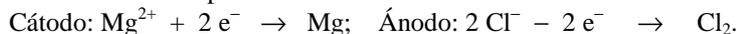
Resultado: a) pH = 12,6; b) pH = 4,96.

CUESTIÓN 3.- a) ¿Cuáles serán los productos de la electrólisis de cloruro de magnesio (dicloruro de magnesio) fundido? Escribe las correspondientes semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo.

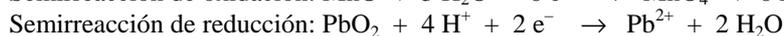
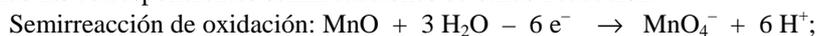
b) Ajusta por el método del ión-electrón, indicando las semirreacciones que intervienen, la siguiente reacción: $\text{MnO} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Solución:

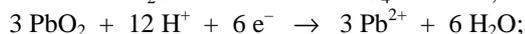
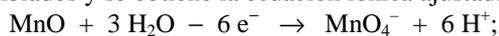
a) La electrólisis del cloruro de cobre (II) deposita en el cátodo cobre y en el ánodo se desprende cloro molecular. Las correspondientes semirreacciones son:



b) El manganeso se oxida a permanganato y el plomo se reduce de número de oxidación + 4 a + 2, siendo las correspondientes semirreacciones de oxido-reducción:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 3 y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$\text{MnO} + 3 \text{PbO}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + 3 \text{Pb}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $\text{MnO} + 3 \text{PbO}_2 + 6 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + 3 \text{Pb(NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- a) Nombra o formula los siguientes compuestos:

1) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CHO}$; 2) $\text{CH}_3\text{-CCl=CH-COOH}$; 3) 3-Cloropentanamida; 4) propanonitrilo; 5) Hex-1-en-3-ino.

b) El compuesto $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ ¿Presentará isomería geométrica? Justifica la respuesta.

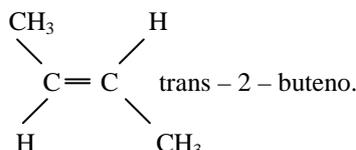
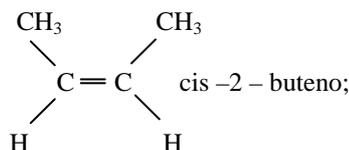
c) Cuando se hace reaccionar el 2-buteno (but-2-eno) con ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno) se obtiene un compuesto que presenta isomería óptica, ¿de qué compuesto se trata? Nómbralo.

d) Indica un isómero de función y otro de cadena del 2-butanol (butan-2-ol).

Solución:

a) 1) 3-metilbutanal; 2) 3-cloro-2-butenoico; 3) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CONH}_2$; 4) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$; 5) $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$;

b) El compuesto $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ presenta, por poseer un doble enlace isomería geométrica o cis-trans. Los isómeros son:



c) La reacción del compuesto 2-buteno, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$, con ácido clorhídrico, HCl, produce el compuesto: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$, que por poseer un carbono quiral o asimétrico (unido a 4 radicales distintos), presenta isomería óptica y desplaza el plano de luz polarizada. Este compuesto es el 2-clorobutano.

d) Un isómero de función del 2-butanol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$, es el que difiere en el grupo funcional. Dicho isómero de función es el dietiléter, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.

El isómero de cadena es el que difiere en la colocación de un átomo o grupo de átomos en la cadena. Al compuesto 2-butanol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$, le corresponde como isómero de cadena el 2-metil-2-propanol, $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{OH-CH}_3$.

PROBLEMA 1.-Se prepara una disolución de ácido benzoico (ácido bencenocarboxílico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) cuyo pH = 3,1. Para ello se disuelven 0,61 g de dicho ácido en agua hasta un volumen de 500 mL. Calcular:

a) El grado de disociación α del ácido benzoico.

b) La constante de acidez K_a del ácido benzoico.

c) La concentración de ácido benzoico que queda sin disociar presente en el equilibrio.

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

Solución:

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución es: } M = \frac{0,61 \text{ g}}{\frac{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \text{ L}}} = 0,01 \text{ M}$$

El equilibrio de ionización del ácido es: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

La concentración de iones H_3O^+ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 10^{0,9} \cdot 10^{-4} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

El grado de disociación se obtiene dividiendo la concentración de ácido disociado entre la inicial, y si se multiplica por 100 lo referimos al expresado en tanto por ciento.

Como de la concentración inicial del ácido, 0,01 M y se ioniza la concentración de los iones oxidrilos, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,000794 \text{ M}$, el grado de ionización del ácido es:

$$\alpha = \frac{0,000794 \text{ M}}{0,01 \text{ M}} = 0,0794 \text{ que en tanto por ciento es } 7,94 \%$$

b) La concentración de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ en el equilibrio es: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}] = 0,01 - 0,000794 = 0,0092 \text{ M}$. Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido benzoico y operando:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_6\text{H}_5]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{0,0092} = 8,63 \cdot 10^{-10}$$

c) La expuesta en el apartado anterior: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}] = 0,0092 \text{ M} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Resultado: a) $\alpha = 92 \%$; b) $K_a = 8,63 \cdot 10^{-10}$; c) $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- a) La constante del producto de solubilidad del sulfuro de plata, Ag_2S , (sulfuro de diplata) es $2,1 \cdot 10^{-49}$. Calcula:

- a) Su solubilidad.
b) ¿Cuál será la concentración de iones Ag^+ en una disolución saturada de esta sal?
c) Razona qué le ocurrirá a una disolución saturada de sulfuro de plata, si disolvemos en ella una sal muy soluble como el sulfuro de sodio (sulfuro de disodio), ¿se disolverá o precipitará más sulfuro de plata?

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ag^+ es $2 \cdot S$, y la de los iones S^{2-} es S .

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$, y, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$2,1 \cdot 10^{-49} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{2,1 \cdot 10^{-49}}{4}} = \sqrt[3]{0,0525 \cdot 10^{-48}} = 3,47 \cdot 10^{-17} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La de la solubilidad: $2 \cdot S = 2 \cdot 3,47 \cdot 10^{-17} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 6,94 \cdot 10^{-17} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Al añadir al equilibrio de solubilidad de la sustancia volúmenes de otra disolución de Na_2S , sal soluble en agua, la concentración de los iones S^{2-} en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del Ag_2S más la añadida; y como la concentración del ión sulfuro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo más inferior que la añadida de la disolución de Na_2S , el equilibrio se desplazará hacia la formación del compuesto insoluble, es decir, precipitará más sulfuro de plata.

Resultado: a) $S = 3,47 \cdot 10^{-17} \text{ M}$; b) $S = 6,94 \cdot 10^{-17} \text{ M}$; c) Precipitará más.