

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- Indica cuáles de los siguientes compuestos presentan un carbono quiral: 2-buteno (but-2-eno); 2-cloro-2-metilpropano; ácido 2-aminopropanoico
- Las energías de activación de dos reacciones son 170 y 28 kJ/mol ¿Cuál de las dos es la más rápida?
- Completa las siguientes reacciones e indica el tipo de reacción:

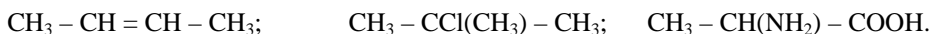


- ¿Cuál es la reacción iónica de la pila compuesta por los pares (Cd²⁺/Cd) y (Cu²⁺/Cu)? ¿Cuál será el ánodo y cuál será el cátodo?

DATOS: E°(Cd²⁺/Cd) = - 0,40 V; E°(Cu²⁺/Cu) = 0,35 V.

Solución:

a) Carbono quiral o asimétrico es el que se encuentra unido a cuatro sustituyentes distintos. Para determinararlo hay que conocer la fórmula del compuesto. Dicha fórmula para los compuestos propuestos es:



De los compuestos anteriores, solo el 2-aminopropanoico es el que posee un carbono quiral.

b) Energía de activación es la energía adicional que hay que comunicar a las moléculas de reactivos para que, cuando choquen, formen un complejo activado.

Arrhenius dedujo para la constante de velocidad la expresión $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, en la que se observa que mientras menor es la energía de activación, mayor es el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, crece la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, aumenta la constante cinética y, en consecuencia, también la velocidad de la reacción.

c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (catalizado por H_2SO_4) \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. Reacción de adición al doble enlace.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2$ (en presencia de luz ultravioleta) \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3 + \text{HCl}$. Reacción de sustitución por radicales libres.

d) La especie reducida del par con potencial de reducción estándar más negativo o menos positivo, es la que actúa como reductor oxidándose, mientras que la especie oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, es la que actúa como oxidante reduciéndose. Luego, la reacción iónica de la pila es: $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}$.

El ánodo de la pila es el electrodo de cadmio (el de potencial negativo), y el cátodo el de cobre (el de potencial positivo).

PROBLEMA 4.- Se disuelve 1 gramo de amoníaco (NH₃) en agua, obteniéndose 610 mL de una disolución cuyo pH es 11.

a) Calcula el valor de la Kb del amoníaco.

b) Calcula el grado de disociación de esa disolución.

DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (H) = 1 u.

Solución:

a) La concentración de la disolución es $\frac{1 \text{ g}}{\frac{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,610 \text{ L}}} = 0,096 \text{ M}$.

El equilibrio de ionización es: $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{AC}) + \text{OH}^-(\text{ac})$.

Al ser el pH de la disolución 11, el pOH es 14 - 11 = 3, y la concentración de iones hidróxidos es $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \text{ M}$, siendo la concentración de todas las especies en el equilibrio: $[\text{NH}_3] = 0,096 - 0,003 = 0,093 \text{ M}$; $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,003 \text{ M}$, que llevadas a la constante básica del amoníaco y operando se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0,003^2 M^2}{0,093 M} = 9,68 \cdot 10^{-5} M.$$

b) El grado de disociación se obtiene dividiendo la concentración en que se ha disociado la base entre la inicial, $\alpha = \frac{0,003}{0,096} = 0,03125$, que expresada en tanto por ciento es 3,125 %.

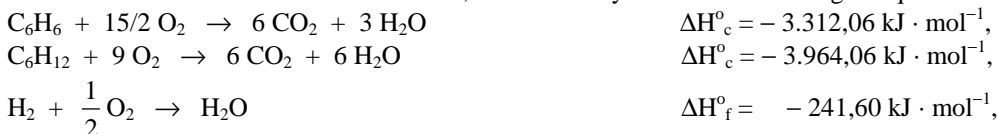
Resultado: a) $K_b = 9,68 \cdot 10^{-5}$; b) $\alpha = 3,125$ %.

PROBLEMA 5.- El ciclohexano se puede obtener a partir del benceno a elevadas temperaturas (1000 K) según la siguiente reacción: $C_6H_6(g) + 3 H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(g)$. Calcula:

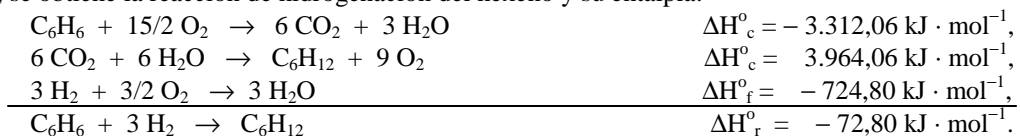
- La variación de entalpía de la reacción de hidrogenación, sabiendo que los calores de combustión del benceno (C_6H_6) y del ciclohexano (C_6H_{12}) son respectivamente $-3.312,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-3.964,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. El calor estándar de formación del agua es de $-241,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Si se quema 1 gramo de benceno o 1 gramo de ciclohexano, ¿cuál de los dos compuestos libera mayor cantidad de energía?

Solución:

Las reacciones de combustión del benceno, ciclohexano y de formación del agua líquida son:



Multiplicando la reacción de formación del agua por 3, incluida su entalpía, invirtiendo el sentido de la reacción de combustión del ciclohexano y cambiando el signo a su entalpía, y sumando las 3 (ley de Hess), se obtiene la reacción de hidrogenación del hexeno y su entalpía:



b) Aplicando al gramo de cada sustancia su factor de conversión mol-gramo y la relación kJ-mol, se obtienen los calores desprendidos y de ellos se observa el de mayor valor.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g } C_6H_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{78 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{-3.312,06 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_6H_6} = -42,46 \text{ kJ.} \\ 1 \text{ g } C_6H_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}}{84 \text{ g } C_6H_{12}} \cdot \frac{-3.964,06 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_6H_{12}} = -47,19 \text{ kJ.} \end{array}$$

De los valores se observa que la combustión de 1 g de ciclohexano desprende más calor que la combustión de 1 g de benceno.

Resultado: a) $-72,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 1 g C_6H_{12} .

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- El níquel metálico se obtiene a partir de la siguiente reacción: $NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$.

- Indica la expresión de K_p y K_c .
- ¿Coincidirá K_c con K_p para esta reacción?
- ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se aumenta la presión?
- ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se añade más cantidad de NiO sólido?

Solución:

a) En los sistemas heterogéneos, las constantes de equilibrio sólo son función de las especies gaseosas. Por ello, las expresiones de las constantes de equilibrio son:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} \text{ y } K_p = \frac{P_{p\ CO_2}}{P_{p\ CO}}.$$

b) La relación que existe entre las constantes de equilibrio es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, donde Δn es la diferencia entre la suma de los moles de productos y reactivos de la reacción, y como su valor es cero, ello indica que al ser $(R \cdot T)^0 = 1$, las constantes K_p y K_c coinciden en valor.

c) Al aumentar la presión disminuye el volumen y, como en ambos miembros de la ecuación existen el mismo número de moles gaseosos, la concentración de los mismos o sus presiones parciales, van a seguir siendo iguales, por lo que el equilibrio no se desplazará en ningún sentido.

d) La adición de más cantidad de NiO (s) provoca la reacción con CO (g) para producir más cantidad de Ni (s) y CO₂ (g), por lo que el sistema se desplazará hacia la derecha.

PROBLEMA 3.- Para la reacción: $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$, se sabe que a 182 °C $K_p = 0,0932$.

Si se introducen 0,20 moles de $SbCl_5$ en un recipiente de 400 mL y se calienta hasta los 182 °C se establece el equilibrio anterior:

- Calcula el valor de K_c .
- Calcula las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio.
- Calcula la presión de la mezcla gaseosa.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La concentración del PCl_5 es: $M = \frac{0,20 \text{ moles}}{0,40 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}.$

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} \Rightarrow \Delta n = 2 - 1 = 1 \Rightarrow K_c = \frac{9,32 \cdot 10^{-2} \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio siendo α el grado de disociación son:

	$SbCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$SbCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
Concentraciones en equilibrio:	$0,5 \cdot (1 - \alpha)$		$0,5 \cdot \alpha$		$0,5 \cdot \alpha$

que sustituidas en la constante de equilibrio K_c , despreciando α por ser muy pequeña frente a 1 y operando:

$$K_c = \frac{[SbCl_3] \cdot [Cl_2]}{[SbCl_5]} \Rightarrow 2,5 \cdot 10^{-3} = \frac{0,5^2 \cdot \alpha^2}{0,5 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,5}} = 0,071, \text{ que expresado en tanto por ciento es: } \alpha = 7,1 \text{ \%}.$$

b) La concentración de los gases en el equilibrio es:

$$[SbCl_5] = 0,5 (1 - 0,071) = 0,465 \text{ M}; \quad [SbCl_3] = [Cl_2] = 0,5 \cdot 0,071 = 0,036 \text{ M}.$$

c) De las concentraciones se obtienen los moles de cada especie, que sumados y llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión y operando, se obtiene el valor de P_t .

Los moles de cada especie en el equilibrio son:

Moles de $SbCl_5$: $n = M \cdot V = 0,465 \text{ moles} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,186 \text{ moles}.$

Moles de $SbCl_3$: $n = M \cdot V = 0,036 \text{ moles} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,0144 \text{ moles}.$

Moles de Cl_2 : $n = M \cdot V = 0,036 \text{ moles} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,0144 \text{ moles}.$

Moles totales en el equilibrio: $n_t = 0,186 + 0,0144 + 0,0144 = 0,2148 \text{ moles}.$

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,2148 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}}{0,4 \text{ L}} = 20,04 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $K_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$; b) $[SbCl_5] = 0,465 \text{ M}$; $[SbCl_3] = [Cl_2] = 0,036 \text{ M}$; c) $P_t = 20,04 \text{ atm}$.

PROBLEMA 5.- La combustión de 3 g de un alcohol produce 7,135 g de dióxido de carbono y 3,650 g de agua. Determina:

- La fórmula empírica de dicho alcohol.
- Sabiendo que 3 g de alcohol en estado gaseoso ocupan un volumen de 1075 mL a 25 °C y 0,92 atm, calcula la masa molecular y la fórmula molecular.
- Sabiendo que dicho alcohol presenta un carbono quiral determina su estructura y nómbralo.

Solución:

a) En la combustión del compuesto, todo el carbono pasa a CO₂, todo el hidrógeno a H₂O, y el oxígeno, junto al atmosférico, a CO₂ y H₂O. Las masas de carbono e hidrógeno se obtienen de los gramos de CO₂ y H₂O, y la de oxígeno, restando a la masa de compuesto la suma de las masas de carbono e hidrógeno obtenidas.

Los gramos de carbono e hidrógeno se obtienen multiplicando las masas de CO₂ y H₂O, por las relaciones de equivalencia mol-gramos, número de moles de átomos-mol de moléculas de compuesto y gramos-mol:

$$7,135 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{CO}_2}}{44 \text{ g } \cancel{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{átomos } \cancel{\text{C}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{CO}_2}} \cdot \frac{12 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{átomos } \cancel{\text{C}}} = 1,946 \text{ g C.}$$

$$3,650 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}}{18 \text{ g } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{átomos } \cancel{\text{H}}}{1 \text{ mol } \cancel{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1 \text{ g } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{átomos } \cancel{\text{H}}} = 0,406 \text{ g H}$$

Los gramos de oxígeno son: 3 - 1,946 - 0,406 = 0,640 g.

Los moles de cada elemento, si son números enteros, son los subíndices de la fórmula del compuesto, y si son decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en entero:

$$\text{C: } 1,946 \text{ g } \cancel{\text{C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{12 \text{ g } \cancel{\text{C}}} = 0,16 \text{ moles; H: } 0,405 \text{ g } \cancel{\text{H}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}}{1 \text{ g } \cancel{\text{H}}} = 0,405 \text{ moles;}$$

$$\text{O: } 0,648 \text{ g } \cancel{\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{O}}{16 \text{ g } \cancel{\text{O}}} = 0,0405 \text{ moles. Dividiendo por el menor: C: } \frac{0,16}{0,0405} = 4. \text{ H: } \frac{0,406}{0,0405} = 10.$$

$$\text{O: } \frac{0,0405}{0,0405} = 1.$$

La fórmula empírica del compuesto es: C₄H₁₀O.

b) El número de moles de una sustancia se obtiene dividiendo su masa entre su masa molar, es decir, $n = \frac{\text{masa}}{M}$. Luego, sustituyendo los moles por su expresión en la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la masa molar, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{3 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,92 \text{ atm} \cdot 1,075 \text{ L}} = 74,123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica (C₄H₁₀O)_n, y su masa molar es n veces mayor, es decir: M [(C₄H₁₀O)_n] = n · M(C₄H₁₀O).

Como la masa molar de la fórmula empírica es M (C₄H₁₀O) = 74 g · mol⁻¹, y la de la fórmula molecular es M (C₄H₁₀O)_n = 74 g · mol⁻¹, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M [(C_4H_{10}O)_n] = n \cdot M(C_4H_{10}O) \Rightarrow n = \frac{M[(C_4H_{10}O)_n]}{M(C_4H_{10}O)} = \frac{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, C₄H₁₀O.

c) La estructura del compuesto es:

