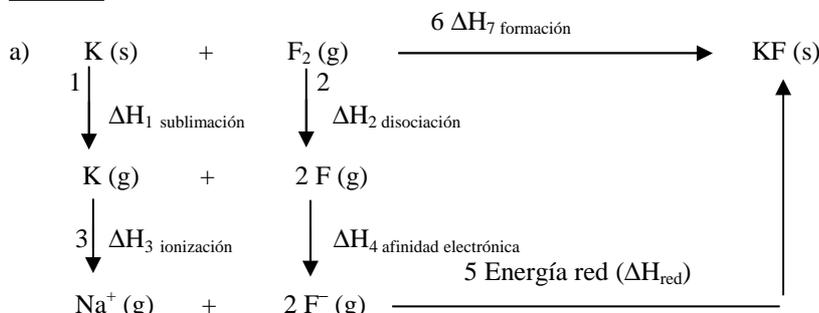


OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- A partir de los datos que se dan a continuación, determina la energía de red del fluoruro de potasio sólido, planteando para ello el ciclo de Born-Haber correspondiente:

ΔH_f° [KF (s)] = - 567,3 kJ · mol⁻¹; $\Delta H^\circ_{\text{sublimación}}$ K (s) = 89,24 kJ · mol⁻¹; $\Delta H^\circ_{\text{disociación}}$ [F₂ (g)] = 159,0 kJ · mol⁻¹; E.I. [K (s)] = 418,9 kJ · mol⁻¹; A.E. [F (g)] = - 32,08 kJ · mol⁻¹.

Solución:



La energía de red o reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{6f} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \Rightarrow \Delta H_{\text{red}} = \Delta H_{6f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4) \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \Delta H_{\text{red}} = - 567,3 - 89,24 - 159,0 - 418,9 + 32,06 = - 1.202,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Resultado: $\Delta H_{\text{red}} = - 1.202,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Se hace reaccionar una disolución de ácido sulfúrico del 95 % de riqueza en masa y densidad 1,83 g · mL⁻¹ con una mezcla sólida de cloruro de sodio y cloruro de potasio, desprendiéndose cloruro de hidrógeno gas, además de obtenerse una disolución de sulfato de sodio y potasio.

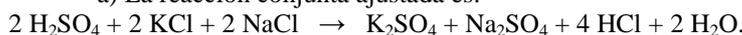
a) Calcula el volumen de disolución de ácido sulfúrico que se necesita para hacer reaccionar 26,6 g de la mezcla sólida, si en ella hay un 44 % en masa de cloruro de sodio.

b) El cloruro de hidrógeno obtenido se disuelve en agua hasta un volumen total de 100 mL. Si la disolución de ácido clorhídrico resultante tiene una densidad de 1,10 g · mL⁻¹, ¿cuál será su molaridad, molalidad y % en masa?

DATOS: A_r (Cl) = 35,5 u; A_r (H) = 1 u; A_r (K) = 39 u; A_r (Na) = 23 u; A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u.

Solución:

a) La reacción conjunta ajustada es:



De los gramos de mezcla se determinan la masa de cada cloruro y de ellas sus moles.

26,6 g (mezcla) · 0,44 = 11,70 g de NaCl, siendo la masa de KCl 14,9 g. Sus moles son:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{11,70 \text{ g}}{58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,199 \text{ mol}; \quad n(\text{KCl}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{14,90 \text{ g}}{74,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ mol}$$

La disolución de partida de ácido tiene una concentración molar:

$$1,83 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 17,74 \text{ M}.$$

La estequiometría indica que 2 moles de ácido reaccionan con 4 moles de la mezcla, luego, los 0,399 moles de mezcla necesitarán la mitad de los moles de ácido, 0,1995 moles, que han de encontrarse

disueltos en el volumen a utilizar, cuyo valor es: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,1995 \text{ moles}}{17,74 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,01125 \text{ L} = 11,25 \text{ mL}.$

b) La estequiometría indica que 2 moles de H₂SO₄ producen 4 moles de HCl, por lo que, los 0,1995 moles de ácido formarán 0,399 moles de HCl, cuya masa es 0,399 moles · 36,5 g · mol⁻¹ = 14,56 g

La masa de la disolución es V · d = 100 mL · 1,1 g · mL⁻¹ = 110 g, de los que 14,56 g son de HCl

y 95,44 g son de H₂O, a los que corresponden los moles $\frac{95,44 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,3 \text{ moles}.$

La molaridad de la disolución formada de HCl es $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,399 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 3,99 \text{ M}$.

La molalidad es $m = \frac{\text{moles}}{\text{Kg disolvente}} = \frac{0,399 \text{ moles}}{0,09544 \text{ kg}} = 4,18 \text{ molal}$.

La concentración en tanto por ciento en masa es:

$$\% \text{ masa} = \frac{\text{gramos soluto}}{\text{gramos disolución}} \cdot 100 = \frac{14,56 \text{ g HCl}}{110 \text{ g disolución}} \cdot 100 = 13,24 \%$$

Resultado: a) V = 11,25 mL; b) 3,99 molar; 4,18 molal; 13,24 %.

PROBLEMA 3.- a) Define los conceptos de ácido y de base según las teorías de Arrhenius y Brönsted y Lowry.

b) Calcula el pH de una disolución acuosa que contiene 6,13 g de ácido acético en un volumen total de disolución de 500 mL. Indica que color presentará el indicador naranja de metilo si su intervalo de viraje es 3 - 4,5 (rojo-amarillo).

DATOS: K_a (CH₃COOH) = $1,8 \cdot 10^{-5}$; A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a) Según Arrhenius, ácido es toda sustancia química que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidrógeno, protones.

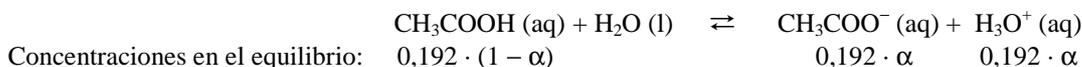
Base es toda sustancia química que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidróxidos.

En la teoría de Brönsted y Lowry, ácido es toda especie química capaz de ceder un protón a otra.

Base es toda especie química capaz de aceptar un protón a otra.

b) La concentración de la disolución de ácido es: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{6,13 \text{ g}}{0,5 \text{ L}} = 0,192 \text{ M}$.

a) Si es α el grado de disociación la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,192^2 \cdot \alpha^2}{0,192 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,192 \cdot \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 3,46 \cdot 10^{-6} = 0, \text{ que}$$

resuelta da para α el valor: $\alpha = 0,0043 = 0,43 \%$.

El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H₃O⁺:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,3 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,63 = 2,37.$$

Al ser el pH inferior a 3, el color del indicador es rojo.

Resultado: b) pH = 2,67; rojo.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Para la reacción $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ se obtienen los siguientes datos experimentales de velocidad de reacción a una determinada temperatura:

Experimento	[NO] ₀ moles · L ⁻¹ .	[H ₂] ₀ moles · L ⁻¹ .	Velocidad inicial moles · L ⁻¹ · s ⁻¹
1	0,60	0,37	0,18
2	1,20	0,37	0,72
3	1,20	0,74	1,44

a) Escribe la expresión de la velocidad de reacción e indica su orden global.

b) Determina el valor de la constante de velocidad e indica cuáles son sus unidades.

c) Si la [NO]₀ aumentase un 50 % ¿por qué factor se multiplicaría la velocidad de reacción?

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{H}_2]^b$, donde a y b son el orden parcial de cada reactivo, y su suma, a + b, el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo H_2 se toman las experiencias 2 y 3. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo H_2 , manteniendo constante la del NO, se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 3. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se halla el orden de reacción del reactivo H_2 :

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{H}_2]^b$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [2 \cdot \text{H}_2]^b$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{1,44}{0,72} = \frac{k \cdot 1,20^a \cdot 2^b \cdot 0,37^b}{k \cdot 1,20^a \cdot 0,37^b} \Rightarrow 2 = 2^b \Rightarrow b = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo H_2 es 1.

En las experiencias 1 y 2, se observa que al mantener constante la concentración de H_2 , la velocidad se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de NO.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo NO:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{O}_2]^b$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [2 \cdot \text{NO}]^a \cdot [\text{H}_2]^b$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{0,72}{0,18} = \frac{k \cdot 2^a \cdot 1,20^a \cdot 0,37^b}{k \cdot 1,20^a \cdot 0,37^b} \Rightarrow 4 = 2^a \Rightarrow 2^2 = 2^a \Rightarrow a = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo NO es 2.

El orden global de la reacción es 2 + 1 = 3.

b) De la expresión de la velocidad para cualquiera de las experiencias, se despeja la constante de velocidad, se sustituyen las variables por sus valores y se opera, obteniéndose su valor y unidades:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,18 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,60^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,37 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,35 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) La concentración de NO, en la primera experiencia, pasaría a de 0,60 a 0,90 moles $\cdot \text{L}^{-1}$, y si se sustituyen en la expresión de la velocidad los valores de las variables y se opera se tiene el nuevo valor de la velocidad:

$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 1,35 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,90^2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,37 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que al dividirla por el valor de la velocidad en la experiencia 1, proporciona el factor multiplicador de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 1.- Para el equilibrio $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ la constante de equilibrio K_p a 690 K tiene un valor de 0,1. Si en un recipiente de 5 L de capacidad se introducen 0,5 moles de dióxido de carbono y 0,5 moles de hidrógeno y se calienta a 690 K hasta que se alcanza el equilibrio:

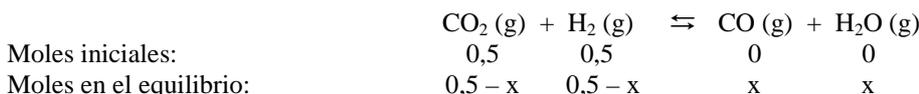
a) Calcula la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.

b) Calcula la presión total de la mezcla de gases en el equilibrio en mm Hg.

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

Solución:

a) Como la reacción transcurre mol a mol, llamando x a los moles de CO_2 y H_2 que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,5 - x + 0,5 - x + 2 \cdot x = 1 \text{ mol}$.

La fracción molar de cada componente de la mezcla en equilibrio es:

$$\chi_{\text{CO}_2} = \frac{0,5 - x}{1}; \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{0,5 - x}{1}; \quad \chi_{\text{CO}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x}{1}$$

Siendo P_t la presión total de la mezcla en el equilibrio, la presión parcial de cada componente es:

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = \chi_{CO_2} \cdot P_t = \chi_{H_2O} \cdot P_t = \frac{0,5-x}{1} \cdot P_t \text{ atm};$$

$$P_{CO} = P_{H_2O} = \chi_{CO} \cdot P_t = \chi_{H_2O} \cdot P_t = \frac{x}{1} \cdot P_t \text{ atm};$$

y llevándolas a la expresión de la constante de equilibrio K_p , operando y resolviendo la ecuación de segundo grado, sale para x el valor:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \Rightarrow 0,1 = \frac{\frac{x}{1} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{x}{1} \cdot P_t \text{ atm}}{\frac{0,5-x}{1} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{0,5-x}{1} \cdot P_t \text{ atm}} = \frac{x^2}{(0,5-x)^2} \Rightarrow 0,9 \cdot x^2 + 0,1 \cdot x - 0,025 = 0$$

$x_1 = 0,12$ moles que es la solución válida. Luego, la presión parcial de cada componente en el equilibrio es:

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,38 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 690 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 4,3 \text{ atm};$$

$$P_{CO} = P_{H_2O} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,12 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 690 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 1,36 \text{ atm}.$$

b) La presión total en el equilibrio es:

$$P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 690 \text{ K} \cdot 760 \text{ mm Hg}}{5 \text{ L} \cdot 1 \text{ atm}} = 8.600,16 \text{ mm Hg}.$$

Resultado: a) $P_p(\text{CO}_2) = P_p(\text{H}_2) = 4,3 \text{ atm}$; $P_p(\text{CO}) = P_p(\text{H}_2\text{O}) = 1,36 \text{ atm}$; b) $P_t = 8.600,16 \text{ mmHg}$

CUESTIÓN 3.- a) Define el concepto de isómeros en química orgánica.

b) Indica los diferentes tipos de isomería que pueden presentarse en compuestos orgánicos, explicando en que consiste cada uno de ellos. Pon algún ejemplo de cada tipo de isomería.

c) Indica cuál es la condición que debe cumplir un compuesto orgánico para presentar isomería óptica.

Solución:

a) Isómeros son compuestos orgánicos que poseen igual fórmula molecular y distinta fórmula estructural.

b) Los compuestos orgánicos pueden presentar isomería plana o estructural, que se explica en el plano con fórmulas desarrolladas, y espacial o estereoisomería, que requiere la utilización de fórmulas tridimensionales.

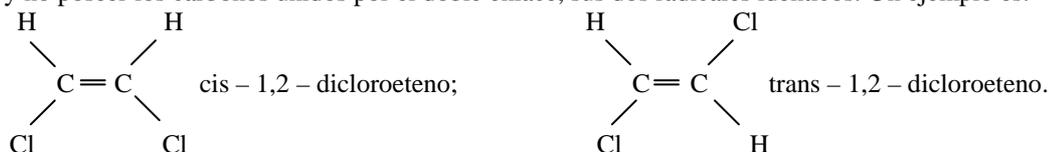
La isomería plana o estructural puede ser de cadena, de posición y de función, mientras que la espacial o estereoisomería puede ser geométrica y óptica.

Los isómeros de cadena se diferencian en la colocación de algún átomo o grupo de átomos en la cadena. Un ejemplo es 1-buteno, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, y 2-metilpropeno, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$.

En los de posición, los isómeros se diferencian en la posición del grupo funcional. Es el caso del 1-butanol, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, y el 2-butanol, $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Isómeros de función son los que difieren en el grupo funcional. Son un ejemplo el la propanona, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, y el propanal, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$.

La isomería geométrica la presentan los alquenos al no haber libre rotación en torno al doble enlace, y no poseer los carbonos unidos por el doble enlace, sus dos radicales idénticos. Un ejemplo es:



La isomería óptica la presentan los compuestos orgánicos que desvían el plano de luz polarizada en distinto sentido, hacia la derecha uno, el destrógiro, y hacia la izquierda el otro, levógiro. Un ejemplo lo presenta el compuesto 2-butanol, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{OH}$.

c) Un compuesto orgánico presenta isomería óptica si posee en su molécula un carbono quiral o asimétrico, es decir, un carbono unido a cuatro radicales distintos. Es el caso del 2.butanol.