

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para la reacción: $A + B \rightarrow C + D$, la ecuación de la velocidad determinada experimentalmente es, $v = k \cdot [A] [B]$. Se pide, responder de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es el orden de la reacción?
- Si el valor de $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ ¿la reacción será espontánea?
- ¿Se trata de una reacción exotérmica?
- Si se añade un catalizador ¿variarán los valores de ΔH e ΔG ?

Solución:

a) Orden global de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos que intervienen en la ecuación de la velocidad; por ejemplo, si la ecuación de velocidad es: $v = k [A]^a [B]^b$, el orden global de la reacción es $a + b$. En el caso propuesto, al ser los exponentes de las concentraciones 1, el orden global de la reacción es $1 + 1 = 2$.

b) La condición de espontaneidad de una reacción viene dado por el valor negativo de su energía libre, ΔG , que se obtiene de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Al ser la variación de entalpía negativa, menor que cero, y la variación de entropía positiva, mayor que cero, se cumple siempre que al restar a una cantidad negativa otra cantidad, el producto de la temperatura por la variación de entropía, el resultado es siempre negativo, por lo que, si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea por cualquier temperatura por cumplirse siempre que $\Delta G < 0$.

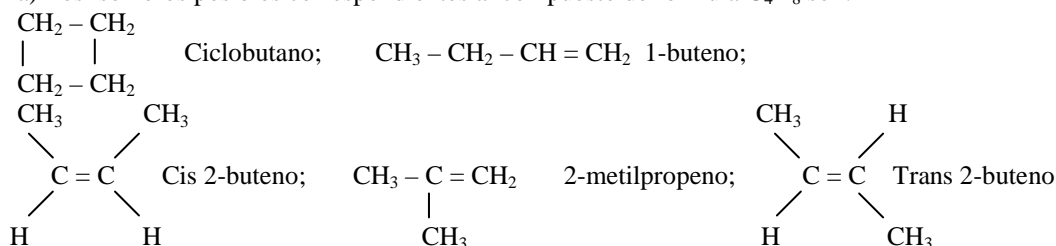
c) Por ser la variación de entalpía menor que cero, $\Delta H < 0$, la reacción desprende calor y, por ello, es exotérmica.

d) Un catalizador sólo actúa sobre la energía de activación de una reacción, disminuyéndola si es positivo o aumentándola si es negativo. Sólo influye sobre la velocidad de y para nada afecta a las variables energéticas ΔH y ΔG .

CUESTIÓN 2.- a) Escribir todos los isómeros posibles del compuesto de fórmula molecular C_4H_8 .
b) Indica si el compuesto 2-clorobutano presenta isomería óptica o geométrica.
c) Indica el tipo de isomería que presenta el 2,3-dibromo-2-buteno (2,3-dibromobut-2-eno).
d) Indica el tipo de reacción que es la siguiente: $CH_3 - CH = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 - CHBr - CH_3$

Solución:

a) Los isómeros posibles correspondientes al compuesto de fórmula C_4H_8 son:



b) La fórmula del compuesto es: $CH_3 - CH(Cl) - CH_2 - CH_3$, en la que puede observarse que el carbono 2, se encuentra unido a cuatro sustituyentes distintos, un radical metilo, un hidrógeno, un cloro y un radical etilo, por lo que es un carbono quiral y el compuesto presenta isomería óptica.

c) El compuesto responde a la fórmula $CH_3 - C(Br) = C(Br) - CH_3$ con un doble enlace carbono-carbono, que al impedir la rotación alrededor del doble enlace, presenta isomería geométrica.

d) La reacción absorbe la molécula de HBr uniendo los átomos H y Br a los carbonos del doble enlace, lo que indica que se trata de una reacción de adición.

PROBLEMA 1.- El dióxido de nitrógeno es un compuesto que contribuye a la formación del smog fotoquímico en los procesos de contaminación urbana debido a que a temperaturas elevadas se descompone según la reacción: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$.

Si en un recipiente de 2 L se introduce NO_2 a 25°C y 21,1 atm de presión y se calienta hasta 300°C (a volumen constante) se observa que la presión una vez que se alcanza el equilibrio es de 50 atm. Calcula a 300°C :

a) El grado de disociación del dióxido de nitrógeno. (1,2 puntos)

b) El valor de K_c y K_p . (0,8 puntos).

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

Solución:

a) Conocidas las condiciones iniciales de presión, volumen y temperatura, se calculan los moles de NO_2 introducidos en el reactor. Para ello, en la ecuación de estado de los gases ideales se despeja el número de moles, se sustituyen las demás variables por sus valores y se opera:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{21,1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 1,73 \text{ moles.}$$

Como dos moles de NO_2 producen 2 moles de NO y un mol de O_2 , siendo x los moles en que se disocia el NO_2 , los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas sustancias son:

	$2 \text{NO}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO} (\text{g})$	$+$	$\text{O}_2 (\text{g})$
Moles iniciales:	1,73		0		0
Moles en el equilibrio:	$1,73 - x$		x		$\frac{x}{2}$

Los moles totales en el equilibrio son: $1,73 - x + x + \frac{x}{2} = 1,73 + \frac{x}{2}$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones de equilibrio, despejando x, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 1,73 + \frac{x}{2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{2 \cdot 50 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} - 2 \cdot 1,73 = 0,8 \text{ moles.}$$

El grado de disociación α , en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre los moles de NO_2 disociado y los iniciales: $\alpha = \frac{0,8 \text{ moles}}{1,73 \text{ moles}} \cdot 100 = 46,24 \%$.

b) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio puede calcularse K_c o K_p , y de la relación entre ellas, la que falte. Para calcular K_c se necesita conocer las concentraciones de las sustancias que valen:

$$[\text{NO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{(1,73 - 0,8) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,465 \text{ M}; \quad [\text{NO}] = \frac{0,8 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{0,4 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M.}$$

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

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,4^2 \text{ M}^2 \cdot 0,2 \text{ M}}{0,465^2 \text{ M}^2} = 0,148 \text{ M.}$$

Como $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y el valor de $\Delta n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos} = 3 - 2 = 1$, resulta para K_p el valor: $K_p = 0,148 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K})^1 = 6,95 \text{ atm.}$

Resultado: a) $\alpha = 46,24 \%$; b) $K_c = 0,148 \text{ M}$; $K_p = 6,95 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1- Responde razonando las respuestas, a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué tipo de enlace se formará entre el elemento A (Z=14) y el elemento B (Z=35)?.

b) Un disolución acuosa de la sal NH_4Cl ¿tendrá carácter ácido o básico?.

c) Si en una reacción química al añadir un catalizador disminuye su energía de activación ¿será más rápida o más lenta?

d) Si la constante de equilibrio de la reacción: $2 S (s) + 3 O_2 (g) \rightleftharpoons 2 SO_3 (g)$ vale $K_c = 1 \cdot 10^{129}$, ¿indicaría que el equilibrio está más desplazado hacia la izquierda?

Solución.

a) Las configuraciones electrónicas de los elementos indicados son:

A ($Z = 14$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; B ($Z = 35$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$, lo que pone de manifiesto que el elemento A, con cuatro electrones en la capa de valencia tiende a compartirlos con otro u otros elementos para adquirir la configuración electrónica del gas noble siguiente, mientras que el elemento B, con siete electrones en su capa de valencia tiende a ganar un electrón para adquirir la configuración electrónica del gas noble siguiente. De lo expuesto se deduce que los elementos A y B se unen o combinan entre sí compartiendo electrones, por lo que el enlace es covalente.

b) El pH de la disolución de la sal NH_4Cl , debido a la hidrólisis que sufre el ión NH_4^+ , ácido conjugado fuerte de la base débil NH_3 , es ácido. En efecto, la sal se encuentra totalmente dissociada y el equilibrio de hidrólisis que se establece es: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, que al incrementar la concentración del ión H_3O^+ , protón hidratado, proporciona a la disolución carácter ácido.

El ión Cl^- , base conjugada muy débil del ácido muy fuerte HCl, no sufre hidrólisis y por ello no afecta al equilibrio anterior.

c) La velocidad de una reacción depende del número de choques eficaces entre las partículas reaccionantes. Ahora bien, como los choques eficaces son inversamente proporcionales a la energía de activación de la reacción, es evidente que si el catalizador disminuye la energía de activación, aumentan los choques eficaces y, en consecuencia, la velocidad de reacción, es decir, la reacción se produce más rápidamente.

d) Falso. En la constante de equilibrio de un sistema heterogéneo sólo aparecen sustancias gaseosas, por lo que su expresión para el equilibrio propuesto es: $K_c = \frac{[SO_3]^2}{[O_2]^3}$, y por ser su valor muy elevado, indica que la concentración de productos, el numerador, es mucho más grande que la de los reactivos, lo que pone de manifiesto que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la derecha, hacia la formación de productos.

CUESTIÓN 2.- Dados los pares (Cd^{2+}/Cd) y (Cu^{2+}/Cu). Si queremos construir una pila galvánica:

a) ¿Cuál sería el ánodo y cuál el cátodo?

b) Escribe la reacción iónica y calcular el potencial de electrodo estándar, E^o , de la pila.

DATOS: $E^o (Cd^{2+}/Cd) = -0,40 V$ y $E^o (Cu^{2+}/Cu) = +0,34 V$.

Solución:

a) En toda pila galvánica el ánodo, electrodo negativo, es en el que se produce la semirreacción de oxidación, mientras que en el cátodo, electrodo positivo, se produce la semirreacción de reducción.

Del valor de los potenciales estándar de reducción se deduce que, la forma reducida del par de valor más negativo o menos positivo se oxida, mientras que la forma oxidada del par más positivo o menos negativo se reduce, luego el electrodo de cadmio es el que actúa como ánodo, y el de cobre el que actúa como cátodo.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se produce en los electrodos de la pila son:

Semirreacción de oxidación: $Cd - 2 e^- \rightarrow Cd^{2+}$

Semirreacción de reducción: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$,

El potencial de la pila se obtiene de la expresión: $E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = 0,34 V - (-0,40)V = 0,34 V + 0,40 V = 0,74 V$.

PROBLEMA 1.- El ácido caproico (ácido hexanoico) $CH_3 - (CH_2)_4 - COOH$, es un ácido monoprótico que como producto natural se emplea en la fabricación de aromas artificiales. Se prepara una disolución disolviendo 0,14 moles de dicho ácido en agua hasta un volumen de 1,5 L. Si se sabe que la concentración de iones hidronio (H_3O^+) es de $1,1 \cdot 10^{-3} M$ y teniendo en cuenta el siguiente equilibrio: $CH_3 - (CH_2)_4 - COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - (CH_2)_4 - COO^- + H_3O^+$

Calcular: a) El valor de K_a para el ácido caproico; b) El pH y el grado de disociación.

Solución:

a) La concentración inicial del ácido es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{0,14 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 0,093 \text{ M (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)},$ y

como la concentración de los iones $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COO}^-$ y H_3O^+ en el equilibrio son, respectivamente, $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, la concentración del ácido sin ionizar es $0,093 \text{ M} - 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 0,0919 \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante K_a del ácido y operando:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-3})^2 \text{ M}^2}{0,0919 \text{ M}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

b) Al ser la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, aplicando la definición de pH se tiene:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,1 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,1 = 3 - 0,04 = 2,96.$$

El grado de disociación se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre la concentración

disociada y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{0,093} \cdot 100 = 1,2 \%$

Resultado: a) $K_a = 1,32 \cdot 10^{-5}$; b) $\alpha = 1,2 \%$.