

Examen Castilla y León 2009.

Cetona C_4H_8O

* Ejercicio N° 5 -

Isomería óptica A Δ / ou \rightarrow Comp. C

a) Isómeros A y B \leftarrow

59,7% C

10,8% H

29,4% Cl

Inactivo óptico B \leftarrow

100 g comp

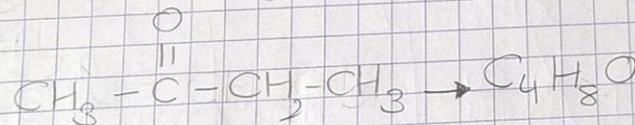
$\left\{ \begin{array}{l} 59,7 \text{ g C} \rightarrow n(C) = 4,975 \\ 10,8 \text{ g H} \rightarrow n(H) = 10,8 \\ 29,4 \text{ g Cl} \rightarrow n(Cl) = 0,828 \end{array} \right. \rightarrow$

$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C = 6 \\ H = 13 \\ Cl = 1 \end{array} \right.$

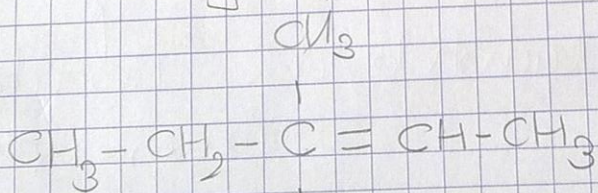
Fórmula empírica: $C_6H_{13}Cl$

\rightarrow No presenta insaturaciones.

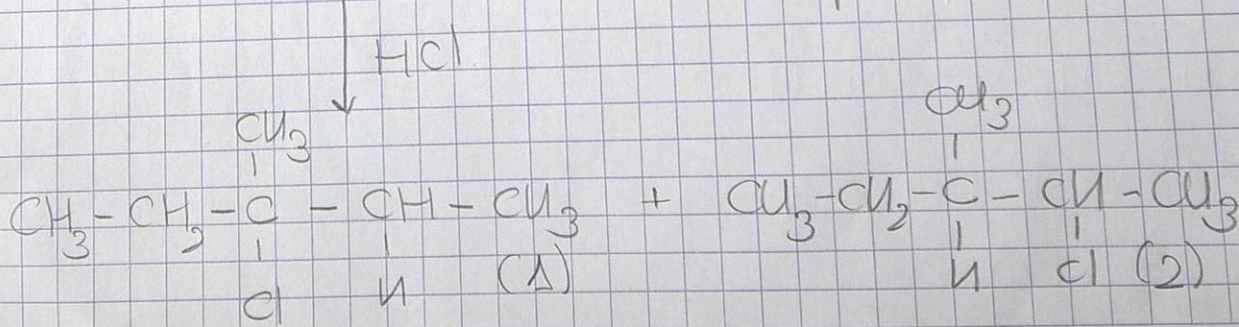
La cetona de 4 átomos de C sólo puede ser:



Como procede de una oxidación del compuesto C que, a su vez, presumiblemente viene de una reacción de eliminación, se trata de la oxidación de un doble enlace. (P. ejemplo, ozonólisis)

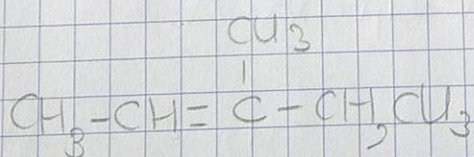
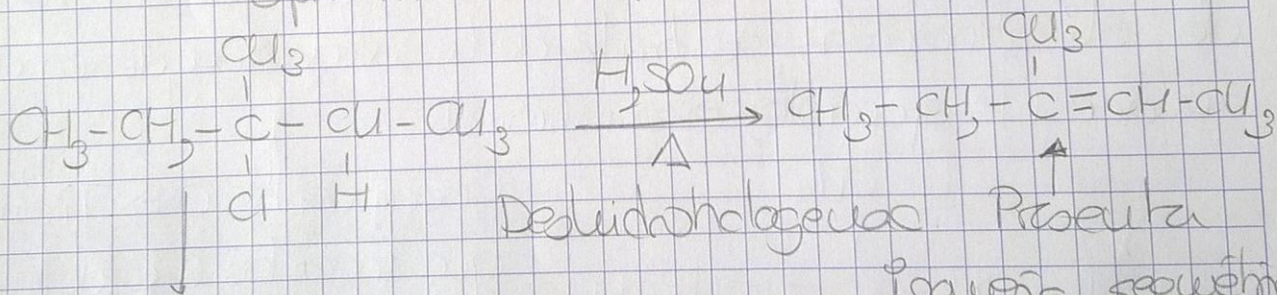
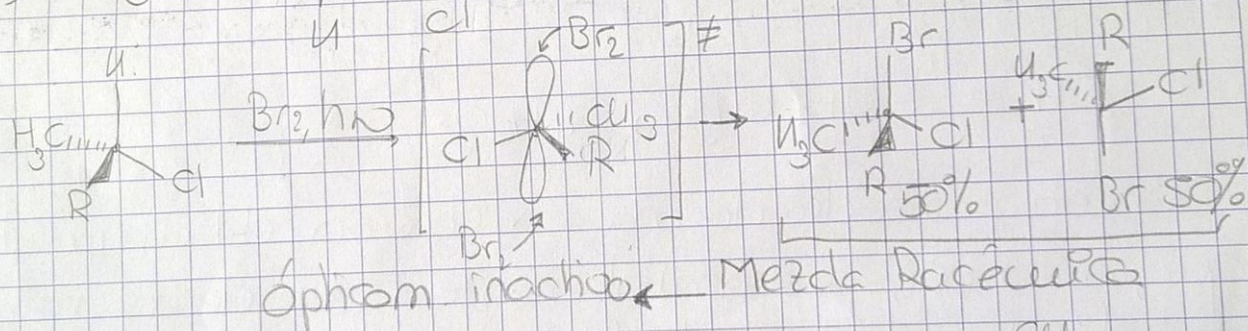
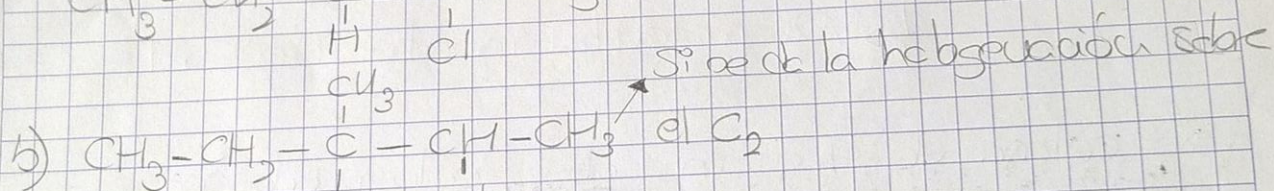
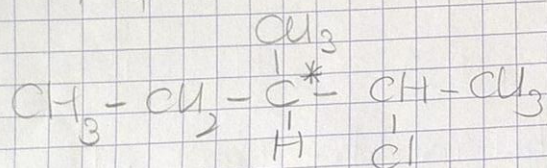


Compuesto C \Rightarrow Tiene que tener los 6 C del compuesto A.



El compuesto B es el (1) ya que tiene que ser ópticamente inactivo \rightarrow No tiene que tener C quiral. Además, concuerda con lo obtenido según el Regla de Markov. que nos dice que la parte δ^+ de la molécula que se adiciona, lo hace al C del doble enlace menos sustituido (con mayor nº de hidrógenos)

El compuesto A, por tanto, es el isómero de posición de B, que es el (2) cuyo C quiral es:



Presenta isomería geométrica

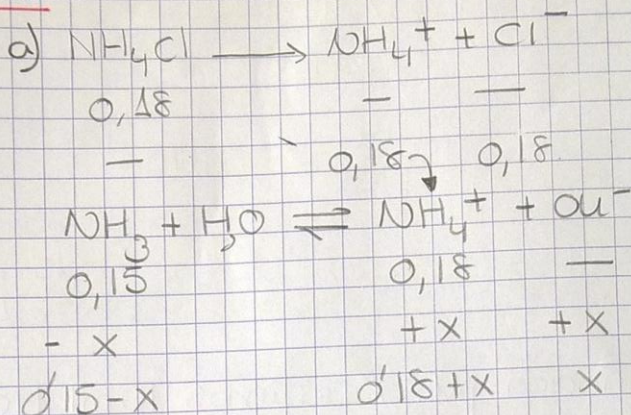
Ejercicio N°4.-

$V_T = 100 \text{ mL}$

$0,15 \text{ M } \text{NH}_3$

$0,18 \text{ M } \text{NH}_4\text{Cl}$

$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,18+x) \cdot x}{0,15-x} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg(\text{OH}^-) = 4,83$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,83 = 9,173$$

Tenemos una disolución amortiguadora compuesta de una base débil y una sal de su ácido conjugado. Podemos calcular el valor del pH mediante la expresión de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{Base}]} = -\lg(K_b) + \lg \frac{[\text{sal}]}{[\text{Base}]}$$

$$= -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) + \lg\left(\frac{0,18}{0,15}\right) = 4,824$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,824 = 9,176$$

También lo podemos poner como: $pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow pH = -\log(5,56 \cdot 10^{-10}) + \log\left(\frac{0,15}{0,18}\right) = 9,176$$

b) ¿Variación pH? Añadimos 10 ml HCl 0,12 M.

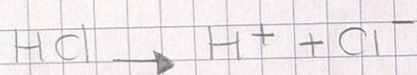
$$V_f = 100 \text{ ml} + 10 \text{ ml} = 110 \text{ ml} = 0,11 \text{ L.}$$

$$HCl \rightarrow n(HCl) = M \cdot V = 0,12 \cdot 0,01 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

$$[HCl]' = \frac{n}{V_f} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{0,11} = 0,011 \text{ M}$$

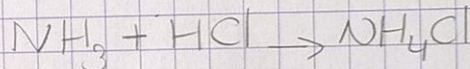
$$[NH_3]' = 0,136 \text{ M.}$$

$$[NH_4Cl]' = 0,164 \text{ M}$$



$$0,011 \quad - \quad -$$

$$- \quad 0,011 \quad 0,011$$



$$0,136 \quad 0,011 \quad 0,164$$

$$\underbrace{0,136 - 0,011}_{0,125} \quad - \quad \underbrace{0,164 + 0,011}_{0,175}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = -\lg(5,56 \cdot 10^{-10}) + \lg\left(\frac{0,125}{0,175}\right) =$$

$$= 9,109$$

$$\Delta pH = pH_f - pH_o = 9,109 - 9,176 \approx 9,11 - 9,18 = -0,07$$

Se ha producido una disminución en el pH de 0,07 unidades.

• Cálculos por equilibrios -

$$[NH_3] = 0,15 M \quad [NH_4^+] = 0,18 M \quad V = 100 ml$$

$$V_f = 110 ml$$

$$+ 10 ml \ 0,12 M \ HCl$$

El uso de volúmenes que tenemos a utilizar son:

$$n(NH_3) = M \cdot V = 0,15 \cdot 0,1 = 0,015 \text{ moles}$$

$$n(NH_4^+) = M \cdot V = 0,18 \cdot 0,1 = 0,018 \text{ moles}$$

$$n(H^+) = n(HCl) = M \cdot V = 0,12 \cdot 0,01 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n(OH^-) = M \cdot V = 1,46 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 1,46 \cdot 10^{-6}$$

Es un ácido fuerte

El H^+ procedente del HCl produce la neutralización de los OH^- procedentes del \rightleftharpoons del amoníaco y además, dará reacción con NH_3 . Entonces:

$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$			$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$		
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	—	$0,015$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,018$
$-1,46 \cdot 10^{-6}$	$-1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	$+1,2 \cdot 10^{-3}$
$1,19 \cdot 10^{-3}$	—	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$0,0138$	—	$0,0192$
$\approx 1,2 \cdot 10^{-3}$			$[] \ 0,125$		$0,175$

Equilibrio amoníaco/amonio:

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$			$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$
$0,125$	$0,175$	—	
— x	+ x	x	$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,175+x) \cdot x}{0,125-x} \Rightarrow$
$0,125-x$	$0,175+x$	x	

$$\Rightarrow x = [OH^-] = 1,286 \cdot 10^{-5} M \rightarrow pOH = -\lg[OH^-] = 4,8907$$

$$pH = 14 - pOH = 9,109$$