OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Para cada uno de los siguientes procesos, formula la reacción, indica el nombre de los productos y el tipo de reacción orgánica:

a) Hidrogenación catalítica del 3-metil-1-buteno.
b) Deshidratación de 1-butanol con ácido sulfúrico.
c) Deshidrohalogenación de 2-bromo-2-metilpropano.
d) Reacción de propanal con $KMnO_4$

Solución:

a) $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$ Reacción de adición.
metilbutano.

b) $CH_2OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ $(H_2SO_4) \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$. Reacción de eliminación.
1-buteno

c) $CH_3{-}C(CH_3)Br{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 + HBr$. Reacción de eliminación.
metilpropeno

d) $CH_3{-}CH_2{-}CHO + KMnO_4 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH$ Reacción de oxidación.
ácido propanoico

PROBLEMA 1.- Se introduce fosgeno, $COCl_2$, en un recipiente vacío de 1 L a una presión de 0,92 atm y temperatura de 500 K, produciéndose su descomposición según la ecuación:

$COCl_2$ (g) $\leftrightarrows$ CO (g) + Cl_2 (g). Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_c es $4{,}63 \cdot 10^{-3}$, calcula:

a) La concentración inicial de fosgeno.
b) La concentración de todas las especies en el equilibrio.
c) La presión parcial de cada componente en el equilibrio.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) De la ecuación de estado de los gases ideales se despeja la concentración, se sustituyen valores y se opera, obteniéndose el valor:

$$P = \frac{n}{V}\cdot R\cdot T = C\cdot R\cdot T \Rightarrow C = \frac{P}{R\cdot T} = \frac{0{,}92\ atm}{0{,}082\ atm\cdot L\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\cdot 500\ K} = 2{,}24\cdot 10^{-2}\ \text{M.}$$

b) Llamando x a la concentración de compuesto que se ioniza, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:

	$COCl_2$ (g)	$\rightleftarrows$ CO (g)	+ Cl_2 (g)
Concentración inicial:	$2{,}24 \cdot 10^{-2}$	0	0
Concentración en el equilibrio:	$2{,}24 \cdot 10^{-2} - x$	x	x

Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{[CO]\cdot[Cl_2]}{[COCl_2]} \Rightarrow 4{,}63\cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{2{,}24\cdot 10^{-2} - x} \Rightarrow x^2 + 4{,}63\cdot 10^{-3}\cdot x - 1{,}037\cdot 10^{-4} = 0,$$ siendo el valor de $x = 8{,}1 \cdot 10^{-3}$ M.

Luego, $[COCl_2] = 2{,}2 \cdot 10^{-2} - 8{,}1 \cdot 10^{-3} = 1{,}39 \cdot 10^{-2}$ M; $[CO] = [Cl_2] = 8{,}1 \cdot 10^{-3}$ M;

c) Aplicando la expresión de los gases ideales expuesta en el apartado a) para cada uno de los gases en el equilibrio, se obtiene el valor de la presión parcial de cada gas.

www.yoquieroaprobar.es

$P_p\ (COCl_2) = c \cdot R \cdot T = 1{,}39 \cdot 10^{-2}\ M \cdot 0{,}080\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 500\ K = 0{,}57\ atm.$
$P_p\ (Cl_2) = P_p\ (CO) = 8{,}1 \cdot 10^{-3}\ M \cdot 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 500\ K = 0{,}33\ atm.$

Resultado: a) $2{,}24 \cdot 10^{-2}$ M; b) $[COCl_2] = 1{,}39 \cdot 10^{-2}$ M; $[CO] = [Cl_2] = 8{,}1 \cdot 10^{-3}$ M; c) $P_p\ (COCl_2) = 0{,}57$ atm; $P_p\ (Cl_2) = P_p\ (CO) = 0{,}33$ atm.

PROBLEMA 2.- El ácido clorhídrico concentrado reacciona con el dióxido de manganeso produciendo cloro molecular, dicloruro de manganeso y agua.

a) Ajusta las semirreacciones iónicas y la reacción molecular global que tiene lugar.

b) Calcula el volumen de ácido clorhídrico, del 35 % en masa y densidad 1,17 g · mL^{-1}, necesario para hacer reaccionar completamente 0,5 g de dióxido de manganeso.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1 u; A_r (Cl) = 35,5 u; A_r (Mn) = 55,0 u.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:
Semirreacción de oxidación: $2\ Cl^- - 2\ e^- \rightarrow Cl_2$
Semirreacción de reducción: $MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$
Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\begin{array}{l} 2\ Cl^- - 2\ e^- \rightarrow Cl_2 \\ MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O \\ \hline \end{array}$$

$2\ Cl^- + MnO_2 + 4\ H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2\ H_2O$, y por haber 4 protones se deduce que hay 4 moléculas de ácido clorhídrico (4 moles), quedando la ecuación molecular ajustada:
$4\ HCl + MnO_2 \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2\ H_2O.$
b) La concentración molar de 1 L de disolución es:

$$1{,}17 \frac{g\ disolución}{mL\ disolución} \cdot \frac{1000\ mL\ disolución}{L\ disolución} \cdot \frac{35\ g\ HCl}{100\ g\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ g\ HCl} = 11{,}22\ M.$$

La ecuación de la reacción indica que por cada mol de dióxido de manganeso reaccionan cuatro moles de ácido, luego, conociendo los moles de dióxido de manganeso que se utilizan, se determinan los moles de ácido necesario y, de ellos, el volumen de disolución en el que se encuentran disueltos.

Los moles de MnO_2 son: $n = \frac{masa}{masamolar} = \frac{0{,}5\ g}{87\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}00575$ moles, siendo 4 veces más los moles de ácido que se emplean, es decir, 0,00575 moles · 4 = 0,023 moles, los cuáles se encuentran disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{moles}{Molaridad} = \frac{0{,}023\ moles}{11{,}22\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}002\ L = 2\ mL$

Resultado: b) V = 2 mL.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Para llevar a cabo los procesos indicados en los apartados a) y b) se dispone de cloro y iodo moleculares. Explica cuál de estas dos sustancias se podría utilizar en cada caso, que semirreacciones tendría lugar, la reacción global y cuál sería el potencial de las reacciones para:

a) Obtener Ag^+ a partir de Ag.

b) Obtener Br_2 a partir de Br^-.

DATOS: E° (Cl_2/Cl^-) = 1,36 V; E° (Br_2/Br^-) = 1,06 V; E° (I_2/I^-) = 0,53 V; E° (Ag^+/Ag) = 0,80 V.

Solución:

a) Para oxidar la plata metálica a catión plata, proceso de oxidación, es necesario utilizar un agente oxidante, un par cuyo potencial estándar de reducción sea superior al del par Ag^+/Ag , y eso lo cumple perfectamente el par Cl_2/Cl^-.
Las semirreacciones que se producen son con sus potenciales estándar de reducción son:
Semirreacción de oxidación: $Ag - 1\ e^- \rightarrow Ag^+$ E° = – 0,80 V (negativo por ser oxidación).
Semirreacción de reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ E° = 1,36 V.

www.yoquieroaprobar.es

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial estándar de la reacción.

$2\ Ag - 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag^+$ $E^o = -0{,}80$ V (por tratarse de una oxidación).

$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $E^o = 1{,}36$ V.

$2\ Ag + Cl_2 \rightarrow 2\ Ag^+ + 2\ Cl^-$ $E_r^o = 0{,}56$ V.

b) Para obtener Br_2 a partir del anión bromuro, proceso de oxidación, hay que utilizar un agente oxidante, un par cuyo potencial estándar de reducción sea superior al del par Br_2/Br^-, y eso lo cumple perfectamente el par Cl_2/Cl^-.

Las semirreacciones que se producen son con sus potenciales estándar de reducción son:

Semirreacción de oxidación: $2\ Br^- - 2\ e^- \rightarrow Br_2$ $E^o = -1{,}06$ V (negativo por ser oxidación).

Semirreacción de reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $E^o = 1{,}36$ V.

Al ponerse en juego el mismo número de electrones en ambas semirreacciones, se suman para eliminarlos y la ecuación que aparece es la global iónica ajustada con su potencial de reducción.

$2\ Br^- - 2\ e^- \rightarrow Br_2$ $E^o = -1{,}06$ V (negativo por ser oxidación).

$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ $E^o = 1{,}36$ V.

$2\ Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$ $E^o_r = 0{,}30$ V.

$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$ ($E^0 = -1{,}06$ V).

PROBLEMA 1.- Sabiendo que en condiciones estándar, al quemar 2,5 g de etanol se desprenden 75 kJ y al hacer lo mismo con 1,5 g de ácido acético se obtienen 21 kJ, calcula para el proceso:

$CH_3 - CH_2OH\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow CH_3 - COOH\ (l) + H_2O\ (l)$.

a) Los calores de combustión molares de etanol y ácido acético.

b) El valor de ΔH^o para la reacción del enunciado.

c) El valor de ΔU para la reacción del enunciado.

DATOS: $R = 8{,}31\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $A_r\ (H) = 1$ u; $A_r\ (O) = 16$ u; $A_r\ (C) = 12$ u.

Solución

a) La entalpía estándar para la combustión de un mol de etanol y un mol de ácido acético, a partir de los datos que se tienen son:

$$75\ kJ \cdot \frac{46\ g \cdot mol^{-1}\ C_2H_6O}{2{,}5\ g\ C_2H_6O} = 1.380\ kJ \cdot mol^{-1};$$

$$21\ kJ \cdot \frac{60\ g \cdot mol^{-1}\ C_2H_4O_2}{1{,}5\ g\ C_2H_4O_2} = 840\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

b) Las ecuaciones de combustión del etanol y ácido acético, con sus entalpías son:

$CH_3 - CH_2OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$ $\Delta H^o = -1380\ kJ \cdot mol^{-1}$

$CH_3 - COOH\ (l) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$ $\Delta H^o = -840\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Invirtiendo la ecuación de combustión del ácido acético, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas para aplicar la ley de Hess, se tiene la ecuación dada:

$CH_3 - CH_2OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (l)$ $\Delta H^o = -1380\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$2\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow CH_3 - COOH\ (l) + 2\ O_2\ (g)$ $\Delta H^o = +840\ kJ \cdot mol^{-1}$.

$CH_3 - CH_2OH\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow CH_3 - COOH\ (l) + H_2O\ (l)$ $\Delta H_r^o = -540\ kJ \cdot mol^{-1}$.

c) La variación de energía interna del proceso, se obtiene de la expresión:

$\Delta U^o = \Delta H^o - \Delta n_{(gas)} \cdot R \cdot T$, donde Δn es el número de moles gaseosos obtenidos restando a los moles gaseosos de los productos de reacción, los moles gaseosos de los reactivos, es decir, $\Delta n = 0 - 1 = -1$, Luego, $\Delta U^o = -540\ kJ \cdot mol^{-1} + 1\ mol \cdot 8{,}31\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot 298\ K = -537{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Resultado: a) 1.380 y 840 $kJ \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta H_r^o = -540\ kJ \cdot mol^{-1}$; c) $-537{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Se determina el contenido de ácido acetilsalicílico, $C_8H_7O_2 - COOH$, en una aspirina (650 mg) mediante una valoración con NaOH 0,2 M.

a) Calcula la masa de NaOH que debe pesarse para preparar 250 mL de disolución.

b) Escribe la reacción de neutralización.

www.yoquieroaprobar.es

c) Si se requieren 12,5 mL de disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia, determina el porcentaje en masa de ácido acetilsalicílico en la aspirina.

d) Determina el pH cuando se disuelve una aspirina en 250 mL de agua.

DATOS: K_a (ácido acetilsalicílico) = 2,64 · 10^{-5}; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (C) = 12 u; A_r (Na) = 23 u.

Solución:

a) Para preparar 250 mL de disolución 0,2 M de hidróxido sódico, hay que determinar primero los moles de base disuelta y después pasarlos a gramos.

Los moles disueltos son: n (NaOH) = M · V = 0,2 moles · L^{-1} · 0,25 L = 0,05 moles, a los que corresponden la masa: 0,05 moles · 40 g · mol^{-1} = 2 g.

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:

$C_8H_7O_2-COOH + NaOH \rightarrow C_8H_7O_2-COONa + H_2O$.

c) Los moles de base que se consumen hasta llegar al punto de equivalencia son:

n (NaOH) = M · V = 0,2 moles · L^{-1} · 0,0125 L = 0,0025 moles, que son los moles que se gastan de ácido acetilsalicílico por ser la estequiometría de la ecuación 1 a 1, siendo la masa del ácido presente en la neutralización: 0,0025 g · 180 g · mol^{-1} = 0,450 g.

Dividienlo la masa de acido obtenida entre la masa de la aspirina y multiplicando por q00, se obtiene la riqueza de ácido en la aspirina expresada en tanto por ciento: $\frac{0,450\ g}{0,650\ g}\cdot 100 = 69,23\ \%$.

d) La concentración de la disolución acuosa del ácido es: $M = \frac{moles}{volumen} = \frac{0,0025\ moles}{0,250\ L} = 0,01M$

Llamando "x" a la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:

	$C_8H_7O_2-COOH$ + H_2O	⇆	$C_8H_7O_2-COO^-$	+	H_3O^+
Concentración al inicio:	0,01		0		0
Concentración en el equilibrio:	0,01 – x		x		x

Llevando estos valores de concentración a la constante de ácida K_a, despreciando "x" en el denominador frente a 0,01 y operando, se obtiene el valorde "x":

$$K_a = \frac{[C_9H_8O_4^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_9H_8O_4]} \Rightarrow 2,64\cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,01-x} \Rightarrow x = \sqrt{2,64\cdot 10^{-5}\cdot 0,01} = 0,00051\ M,$$

siendo el pH de la disolución: pH = −log $[H_3O^+]$ = −log 0,00051 = 3,3

Resultado: a) 2 g; c) 69,23 %; d) pH = 3,3.

www.yoquieroaprobar.es