

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:

- Hidrogenación catalítica del 3-metil-1-buteno.
- Deshidratación de 1-butanol con ácido sulfúrico.
- Deshidrohalogenación de 2-bromo-2-metilpropano.
- Reacción de propanal con KMnO_4

Solución:

- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ Reacción de adición.
metilbutano.
- $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Reacción de eliminación.
1-buteno
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{HBr}$. Reacción de eliminación.
metilpropeno
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 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:

$\text{COCl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_c es $4,63 \cdot 10^{-3}$, calcula:

- La concentración inicial de fosgeno.
- La concentración de todas las especies en el equilibrio.
- La presión parcial de cada componente en el equilibrio.

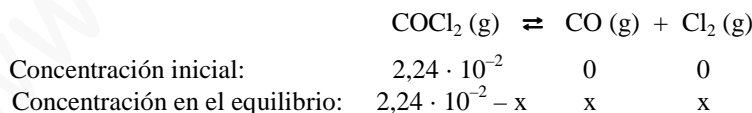
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

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

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

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



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.

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \Rightarrow 4,63 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{2,24 \cdot 10^{-2} - x} \Rightarrow x^2 + 4,63 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,037 \cdot 10^{-4} = 0, \text{ siendo el}$$

valor de $x = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

$$\text{Luego, } [\text{COCl}_2] = 2,2 \cdot 10^{-2} - 8,1 \cdot 10^{-3} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

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.

$$P_p(\text{COCl}_2) = c \cdot R \cdot T = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 0,080 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K} = 0,57 \text{ atm.}$$

$$P_p(\text{Cl}_2) = P_p(\text{CO}) = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K} = 0,33 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $[\text{COCl}_2] = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; c) $P_p(\text{COCl}_2) = 0,57 \text{ atm}$; $P_p(\text{Cl}_2) = P_p(\text{CO}) = 0,33 \text{ atm}$.

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

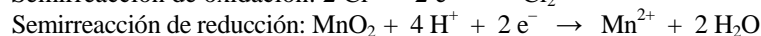
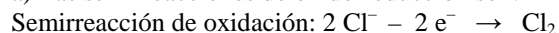
a) **Ajusta las semirreacciones iónicas y la reacción molecular global que tiene lugar.**

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

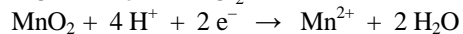
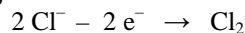
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Mn}) = 55,0 \text{ u}$.

Solución:

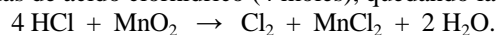
a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$, y por haber 4 protones se deduce que hay 4 moléculas de ácido clorhídrico (4 moles), quedando la ecuación molecular ajustada:



b) La concentración molar de 1 L de disolución es:

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

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.

$$\text{Los moles de MnO}_2 \text{ son: } n = \frac{\text{masa}}{\text{masamolar}} = \frac{0,5 \text{ g}}{87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00575 \text{ moles, siendo 4 veces más}$$

los moles de ácido que se emplean, es decir, $0,00575 \text{ moles} \cdot 4 = 0,023 \text{ moles}$, los cuáles se encuentran

$$\text{disueltos en el volumen de disolución: } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,023 \text{ moles}}{11,22 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,002 \text{ L} = 2 \text{ mL}$$

Resultado: b) $V = 2 \text{ mL}$.

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 .**

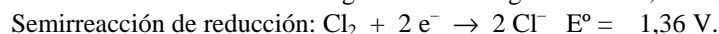
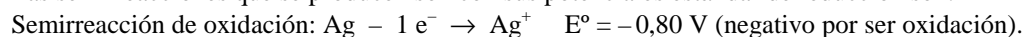
b) **Obtener Br_2 a partir de Br^- .**

DATOS: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

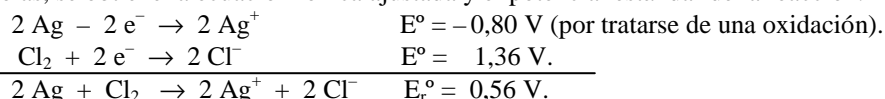
Solución:

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:



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.



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: $2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ $E^\circ = -1,06 \text{ V}$ (negativo por ser oxidación).

Semirreacción de reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$.

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.

$2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ $E^\circ = -1,06 \text{ V}$ (negativo por ser oxidación).

$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$.

$2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$ $E_r^\circ = 0,30 \text{ V}$.

$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -1,06 \text{ V}$).

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:



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

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

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

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

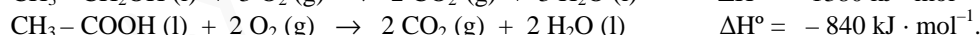
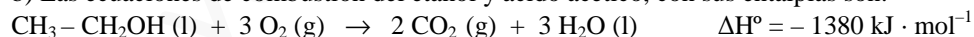
Solución

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:

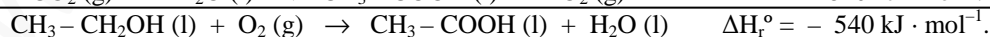
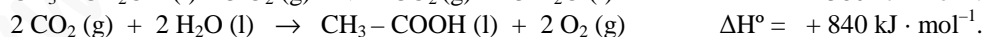
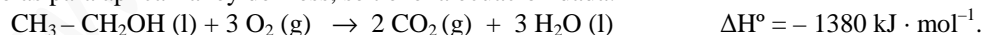
$$75 \text{ kJ} \cdot \frac{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}}{2,5 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} = 1.380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$21 \text{ kJ} \cdot \frac{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{1,5 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = 840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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



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:



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

$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n_{(\text{gas})} \cdot R \cdot T$, 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, $\Delta U^\circ = -540 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot 298 \text{ K} = -537,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

PROBLEMA 2.- Se determina el contenido de ácido acetilsalicílico, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 - \text{COOH}$, 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.

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.

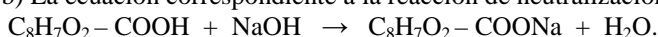
DATOS: K_a (ácido acetilsalicílico) = $2,64 \cdot 10^{-5}$; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (C) = 12 u; A_r (Na) = 23 u.

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: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $0,05 \text{ moles} \cdot 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ g}$.

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



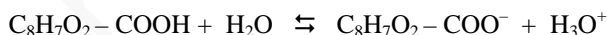
c) Los moles de base que se consumen hasta llegar al punto de equivalencia son:

$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0125 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles}$, 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: $0,0025 \text{ g} \cdot 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,450 \text{ g}$.

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

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

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



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 valor de "x":

$$K_a = \frac{[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2-\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2-\text{COOH}]} \Rightarrow 2,64 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = \sqrt{2,64 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 0,00051 \text{ M}$$

siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00051 = 3,3$

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