

SELECTIVIDAD CASTILLA Y LEÓN - QUÍMICA - JUNIO 2006 -

Bloque B : SOLUCIÓN

B-1 - Una mezcla de propano y butano de 100 cm^3 se quema en presencia de suficiente cantidad de oxígeno, obteniéndose 380 cm^3 de dióxido de carbono. Calcule:

- El tanto por ciento en volumen de propano y butano en la mezcla inicial.
- El volumen de oxígeno necesario para efectuar la combustión.

Nota: Considere que todos los gases están medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura.

RESOLUCIÓN

Suponemos que la mezcla está formada por "x" moles de propano (C_3H_8) e "y" moles de butano (C_4H_{10}).

Teniendo en cuenta la Ley de conservación de la masa, la cantidad total de carbono existente entre los dos hidrocarburos tiene que ser la misma que se encuentra después en el CO_2 .

Dado que nos dicen que los gases están medidos en las mismas condiciones de Presión y Temperatura, vamos a suponer que se encuentran a una presión = **P** y una temperatura = **T**

Cantidades iniciales: El número total inicial de moles que tenemos lo obtenemos a partir de la ecuación general de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $P \cdot 0,100 = n_{\text{TOTAL}} \cdot R \cdot T$;

$$n_{\text{TOTAL}} = 0,100 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \text{ moles totales iniciales}$$

por lo que la primera de las ecuaciones nos queda: $x + y = 0,100 \cdot \frac{P}{R \cdot T}$

El número de moles de CO_2 finales obtenidas, la deducimos también con la ecuación general de los gases ideales, a la Presión = **P** y temperatura = **T**:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; P \cdot 0,380 = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T;$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \text{ moles totales de } \text{CO}_2 \text{ que se obtienen}$$

A partir de las respectivas reacciones de combustión ajustadas, deducimos las cantidades de CO_2 procedentes de la combustión de ambos hidrocarburos, que son:

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \cdot \text{O}_2 \rightarrow 3 \cdot \text{CO}_2 + 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es decir, que por cada mol de propano que se quema, se necesitan 5 moles de O_2 y se obtienen 3 moles de CO_2 , por lo que partiendo de las "x" moles que teníamos de propano obtendremos **"3.x" moles de CO_2** y se necesitan **5.x moles de Oxígeno**

$\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \cdot \text{O}_2 \rightarrow 4 \cdot \text{CO}_2 + 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es decir, que por cada mol de butano que se quema, se necesitan $13/2$ mol de O_2 y se obtienen 4 moles de CO_2 , por lo que partiendo de las "y" moles que teníamos de butano obtendremos **"4.y" moles de CO_2** y se necesitarán **13/2.y moles de Oxígeno**

Y la suma de ambas cantidades ha de ser la cantidad de CO_2 final obtenida: $3 \cdot x + 4 \cdot y = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T}$

Y se resuelve el sistema de ecuaciones obtenido:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 0,100 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \\ 3 \cdot x + 4 \cdot y = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \end{array} \right\} \text{Despejando x en la primera y sustituyendo en la segunda: } x = 0,100 \cdot \frac{P}{R \cdot T} - y \implies$$

$$3 \cdot \left(0,100 \cdot \frac{P}{R \cdot T} - y \right) + 4 \cdot y = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \implies 0,300 \cdot \frac{P}{R \cdot T} - 3y + 4 \cdot y = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \implies$$

$$y = 0,380 \cdot \frac{P}{R \cdot T} - 0,300 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \implies y = 0,080 \cdot \frac{P}{R \cdot T} \text{ moles de butano}$$

$$\text{Y de ahí: } x = 0,100 \cdot \frac{P}{R.T} - 0,080 \cdot \frac{P}{R.T} ; \quad \mathbf{x = 0,020 \cdot \frac{P}{R.T} \text{ moles de propano}}$$

Para calcular la composición porcentual en volumen, determinamos el volumen que ocupan esas cantidades de butano y propano a una presión = **P** y una temperatura = **T**, por medio de la ecuación general de los gases, así:

$$\text{PROPANO: } P.V = 0,020 \cdot \frac{P}{R.T} \cdot R.T \implies \mathbf{V = 0,020 \text{ L. de propano; } \% = \frac{0,020}{0,100} \cdot 100 = \mathbf{20\% \text{ de propano}}$$

$$\text{BUTANO: } P.V = 0,080 \cdot \frac{P}{R.T} \cdot R.T \implies \mathbf{V = 0,080 \text{ L. de propano; } \% = \frac{0,080}{0,100} \cdot 100 = \mathbf{80\% \text{ de butano}}$$

Las cantidades de Oxígeno que se necesitan son $5 \cdot x$ moles para quemar el propano y $\frac{13}{2} \cdot y$ moles para quemar el butano. La cantidad total será la suma de estas dos cantidades:

$$\text{N}^\circ \text{ moles de } O_2 = 5 \cdot x + \frac{13}{2} \cdot y = 5 \cdot 0,020 \cdot \frac{P}{R.T} + \frac{13}{2} \cdot 0,080 \cdot \frac{P}{R.T} = \mathbf{0,620 \cdot \frac{P}{R.T} \text{ moles de } O_2}, \text{ las cuales}$$

ocupan un volumen a una presión = **P** y una temperatura = **T**, calculado por medio de la ecuación general de los gases::

$$: P.V = 0,620 \cdot \frac{P}{R.T} \cdot R.T ; \quad \mathbf{V = 0,620 \text{ litros de oxígeno}}$$

(*) podíamos simplificar los cálculos si tenemos en cuenta la hipótesis de Avogadro: (“Volúmenes iguales de gases diferentes en las mismas condiciones de presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas”) las proporciones en volumen y en moles son las mismas, por lo que podíamos haber simplificado los cálculos partiendo de **X litros de propano e Y litros de butano**, con lo que $x + y = 0,100$, y para el CO_2 : $3 \cdot x + 4 \cdot y = 0,380$, resolviendo el sistema, obtendríamos unos Volúmenes iniciales de

0,020 litros de propano (20%) y 0,080 litros de butano (80%)

mientras que la cantidad de oxígeno necesaria sería: $5 \cdot x + 13/2 \cdot y = 5 \cdot 0,020 + 13/2 \cdot 0,080 = \mathbf{0,620 \text{ L de } O_2}$

B-2 - El magnesio se obtiene industrialmente por electrólisis del cloruro de magnesio fundido a la temperatura de 750 °C.

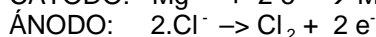
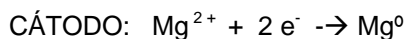
a) Calcule los kg de magnesio que se obtienen cuando pasa una corriente de 2.000 A a través de la celda electrolítica durante 10 horas, suponiendo que el rendimiento del proceso es del 88 %.

b) ¿Qué, volumen ocupa el gas desprendido en la celda anterior medido en condiciones normales?

RESOLUCIÓN

En la cuba electrolítica tendremos los iones procedentes de la disociación del cloruro de magnesio y que son: $MgCl_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 Cl^-$

En el cátodo de la celda electrolítica se producirá la reducción de los iones magnesio(II), mientras que en el ánodo se producirá la oxidación de los iones cloruro:



De acuerdo con la ley de Faraday: $\frac{I \cdot t}{96485} = \frac{g \cdot v}{Pm}$ y dado que conocemos la intensidad de la corriente que pasa por la celda electrolítica (2000 A) y el tiempo que está funcionando (10 h = 36000 s) y la reacción de reducción del ion Magnesio(II), al sustituir: $\frac{2000 \cdot 10 \cdot 3600}{96485} = \frac{g \cdot 2}{24,31}$; $g = 9070,42$ g de Mg cuando el proceso

tuviera un rendimiento del 100%, pero como solamente es del 80%, se obtendrá solamente el 80% de esta cantidad: $0,80 \cdot 9070,42 = \mathbf{7256,34 \text{ g de Mg se obtendrán en el proceso}}$

Por su parte en el ánodo se producirá la oxidación del ion cloruro, y a este proceso también le aplicamos

la expresión de la ley de Faraday: $\frac{2000 \cdot 10 \cdot 3600}{96485} = \frac{g \cdot 2}{2.35.45}$; $g = 26453,85$ g de Cl_2 se obtendrán cuando el proceso tuviera un rendimiento del 100%, pero como solamente es del 80%, se obtendrá solamente el 80% de esta cantidad: $0,80 \cdot 26453,85 = 21163,08$ g de Cl_2 , los cuales ocuparán un volumen, medidos en C.N. y calculados por medio de la ecuación general de los gases ideales de: $1 \cdot V = \frac{21163,08}{2.35,45} \cdot 0,082.273$;

V = 6682,04 litros de Cl_2 medidos en C.N. se obtendrán en el proceso

B-3 - a) Calcule el porcentaje de ionización del ácido acético en agua para las dos concentraciones siguientes: 0,6 M y 6×10^{-4} M.

- b) Explique el resultado.

Dato: La constante de disociación del ácido acético es $K_a = 1,85 \times 10^{-5}$.

RESOLUCIÓN

En el equilibrio de disociación del ácido acético es idéntico para ambas disoluciones, aunque al ser de diferente concentración algunos aspectos serán ligeramente diferentes, así, para la primera de las dos disoluciones (0,6 Molar), tenemos::

	H Ac	\rightleftharpoons	Ac ⁻ +	H ₃ O ⁺
Inicial	0,6		---	---
En el equilibrio	0,6 - x		x	x

llamamos “x” al número de moles/litro de ácido que se disocian, y es también el nº de moles de H₃O⁺ (ó H⁺) y de iones Ac⁻ que se forman, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Dado que la constante de disociación es muy pequeña y la concentración inicial no lo es, la cantidad de H Ac que queda al alcanzarse el equilibrio es prácticamente al misma que había al principio, pues $0,6 \gg x$, y por tanto podemos despreciar x y quedará: $(0,6 -$

$x) \approx 0,01$

La expresión de la constante de disociación para el ácido acético es: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$ en la cual al

sustituir todos los valores nos queda: $1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{(0,6 - x)} \Rightarrow 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{(0,6)}$ desde donde se despeja

“x”: $x = \sqrt{0,6 \cdot 1,85 \cdot 10^{-5}} = 3,33 \cdot 10^{-3}$ y el grado de disociación (proporción de ácido acético disociada)

será: $\alpha = \frac{x}{[\text{HAc}]_{\text{INICIAL}}}$; $\alpha = \frac{3,33 \cdot 10^{-3}}{0,6}$; **$\alpha = 5,55 \cdot 10^{-3} \Rightarrow 0,55\%$**

Para la segunda de las disoluciones, haríamos el mismo tratamiento inicial:

	H Ac	\rightleftharpoons	Ac ⁻ +	H ₃ O ⁺
Inicial	$6 \cdot 10^{-4}$		---	---
En el equilibrio	$6 \cdot 10^{-4} - x$		x	x

llamamos “x” al número de moles/litro de ácido que se disocian, y es también el nº de moles de H₃O⁺ (ó H⁺) y de iones Ac⁻ que se forman, de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

En este caso y aunque la constante de disociación es muy pequeña, la concentración inicial del ácido también lo es, por lo que ya no podemos despreciar “x” frente a la concentración inicial y por tanto tendremos que resolver la ecuación que nos queda:

La expresión de la constante de disociación para el ácido acético es: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

en la cual al sustituir todos los valores nos queda:

$$1.85 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{(6 \cdot 10^{-4} - x)} \Rightarrow 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot (6 \cdot 10^{-4} - x) = x^2 \implies x^2 + 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1,11 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = \frac{-1,85 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,85 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,11 \cdot 10^{-8}}}{2}; x = 9,65 \cdot 10^{-5} \text{ y el grado de disociación (proporción de ácido acético}$$

$$\text{disociada) será: } \alpha = \frac{x}{[HAc]_{INICIAL}}; \alpha = \frac{9,65 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-4}}; \alpha = 0,161 \implies 16,1\%$$

La gran diferencia entre ambos resultados, como ya se ha indicado se debe a que en el primer caso la disolución es relativamente bastante concentrada, por lo que al ser la constante de disociación muy pequeña, la cantidad disociada es despreciable frente a la cantidad total, mientras que en el segundo caso, al ser la disolución muy diluida, aproximadamente del mismo orden que la constante de disociación, la cantidad disociada x tiene un valor que no podemos despreciarlo ya frente a la concentración inicial.

B-4 - Indique, razonando la respuesta, en cada caso, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- La entalpía estándar de formación del Hg(s) es cero.
- Todas las reacciones químicas en las que $\Delta G < 0$ son muy rápidas.
- La absorción de calor por parte de un sistema contribuye al aumento de su energía interna

RESOLUCIÓN

A) **FALSA: La Entalpía estándar de formación:** Es la variación de entalpía que se produce cuando se forma una sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm). Por convenio se establece que la entalpía estándar de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar (25°C y 1 atm) es cero. Dado que el mercurio en esas condiciones es líquido, **la entalpía estándar de formación del Hg(s) (SÓLIDO) no es cero**

B) **FALSA:** La Energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ es una función de estado que engloba las dos variables termodinámicas que nos indican la viabilidad o no de un proceso: ΔH e ΔS los cuales hemos de tener en cuenta para poder afirmar si un proceso va a evolucionar espontáneamente o no sin más que tener en cuenta su valor, el cual será tanto más espontáneo cuanto más negativo sea. La velocidad de reacción depende de otros muchos factores: estado físico de los reactivos, temperatura, tipo de enlace, etc, por lo que las variaciones de la energía libre de Gibbs; ΔG no nos indican por sí solas la velocidad de reacción

C) **VERDADERO** La energía interna de un sistema (**U**) está asociada a la composición de las sustancias que lo forman. Depende de la masa del sistema, de los enlaces entre átomos, de la temperatura, etc. Podemos decir que "**Es la energía total almacenada dentro del sistema**". Es una función de estado, por lo que sus variaciones dependen exclusivamente de los estados inicial y final del sistema. Además, es una variable extensiva, pues depende de la cantidad de materia.

Sus variaciones vienen regidas por el primer principio de la termodinámica: $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ es decir, que la variación de la energía interna del sistema (U) es igual al calor absorbido por el sistema (Q) mas el trabajo realizado por el mismo (W). Por tanto, cualquier intercambio de calor o de trabajo realizado por o sobre el sistema llevará como consecuencia una variación de su energía interna, EXCEPTO si las variaciones de calor se compensan exactamente con las del trabajo.

B-5 - Ponga un ejemplo de cada uno de los tipos de reacciones orgánicas siguientes:

- Adición.
- Eliminación.
- Sustitución.

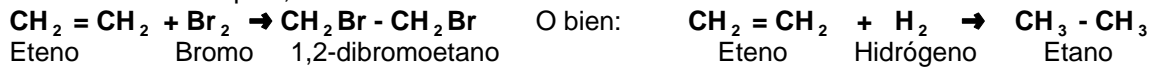
Formúle y nombre los reactivos y los productos de reacción.

RESOLUCIÓN

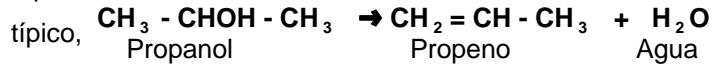
Entre los tipos de reacciones orgánicas más típicas se encuentran las reacciones pedidas ;

Adición: Este tipo de reacciones es característico de los dobles y triples enlaces. En ellas se produce una ruptura de enlace π adicionándose a la molécula un átomo o grupo de átomos. En estos tipos de reacciones la molécula reaccionante gana dos átomos o grupos de átomos, procedentes del reactivo, obteniéndose moléculas con mayor grado de saturación. La adición puede producirse tanto a los enlaces $C=C$ como a

otros enlaces múltiples, como el C=O



Eliminación: Estas reacciones consisten en la eliminación de dos átomos o grupos de átomos de la molécula reaccionante, formándose generalmente dobles enlaces o compuestos cíclicos. Podemos considerarlas como un proceso inverso a las reacciones de adición. Estas reacciones suelen ser catalizadas por ácidos o por bases. La deshidratación de alcoholes Por el ácido sulfúrico u otro deshidratante es un ejemplo



Sustitución: Son aquellas en las cuales un átomo o grupo de átomos del sustrato (molécula orgánica) es desplazado por el reactivo. A este tipo de reacción pertenecen, por ejemplo las reacciones de sustitución del grupo funcional de los alcoholes (-OH) por un halógeno al hacerlos reaccionar con un halogenuro de hidrógeno, o la reacción inversa: la sustitución de un halogeno de un halogenuro por un grupo OH al hacerlo reacciona con una base fuerte:

