

Examen Andalucía 1996.-

Ejercicio N°3.-

Ec. de Henderson - Hasselbach

$$[\text{NH}_3] = 2\text{M}$$

$$[\text{HCl}] = 1,5\text{M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

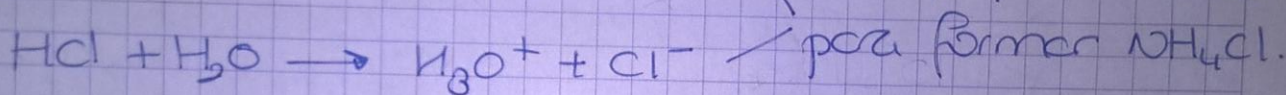
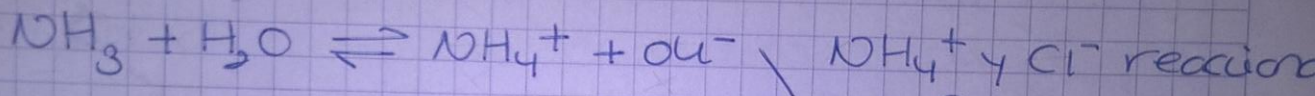
$$V = 2,5\text{L}$$

$$[\text{I}]_T = 0,3\text{M} \quad \text{pH} = 9$$

$$= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,26$$

a) Las reacciones que se producen son:



En las disoluciones tampón, tenemos que:

Balance materia

$$\rightarrow C_T = \sum C_{\text{especies}} \Rightarrow 0,3\text{M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

y teniendo en cuenta la ec. de Henderson - Hasselbach; llegamos a dos ecuaciones con dos incógnitas (las concentraciones de las especies).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 9 = 9,26 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$C_{\text{disol. tampón}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \Rightarrow 0,3 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} -0,26 = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ 0,3 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \end{array} \right\} \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,549$$

$$[\text{NH}_3] = 0,549 \cdot [\text{NH}_4^+]$$

Sustituyendo en el balance de materia:

$$0,3 = 0,549 \cdot [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4^+] = 1,549 [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,194 \text{ M}$$

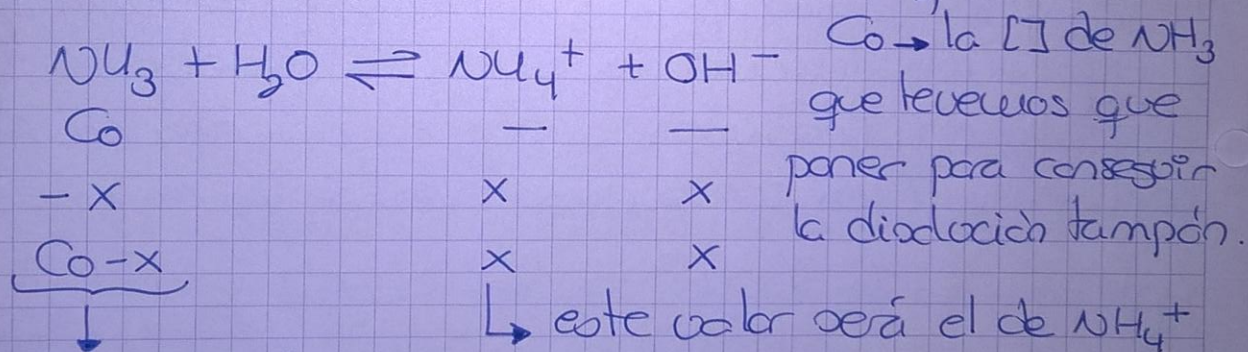
$$[\text{NH}_3] = 0,549 \cdot 0,194 = 0,107 \text{ M.}$$

Como la relación es mol a mol, la $[\text{NH}_4^+]$ coincide con la de $[\text{HCl}]$. Entonces, ¿qué volumen de la disolución 1,5 M de HCl tenemos que tomar para tener 2,5 L de disolución 0,194 M?

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V = 1,5 \cdot 0,194 = 0,485.$$

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow V = \frac{n}{M} = \frac{0,485}{1,5} = 0,32 \text{ L} \rightarrow V_{\text{HCl}} = 320 \text{ mL.}$$

En el caso del amoníaco, como se disocia parcialmente, tenemos el siguiente equilibrio:



Entonces: $\text{Co} - x = 0,107$
 $\text{Co} - 0,194 = 0,107$
 $\text{Co} = 0,107 + 0,194 = 0,301 \text{ M}$

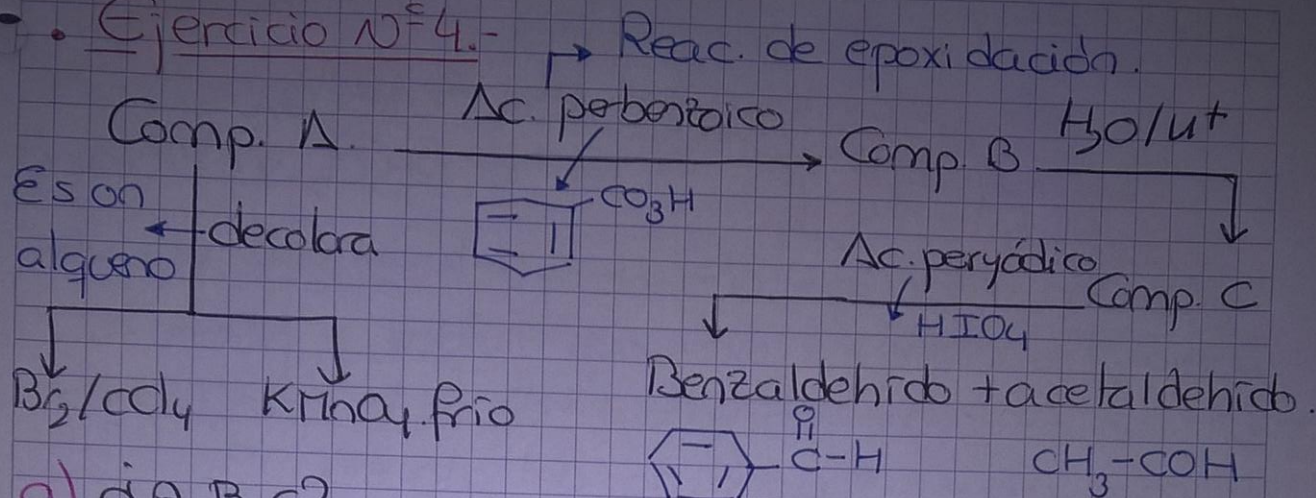
¿Cuál es el volumen de la disolución 2M de NH_3 que tenemos que tomar para tener 2,5L de concentración 0,301 M?

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V = 0,301 \cdot 2,5 = 0,753$$

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow V = \frac{n}{M} = \frac{0,753}{2} = 0,376 \rightarrow V_{\text{NH}_3} = 376 \text{ mL.}$$

b) En las disoluciones tampón, la dilución no afecta al pH.

Ejercicio N° 4.-

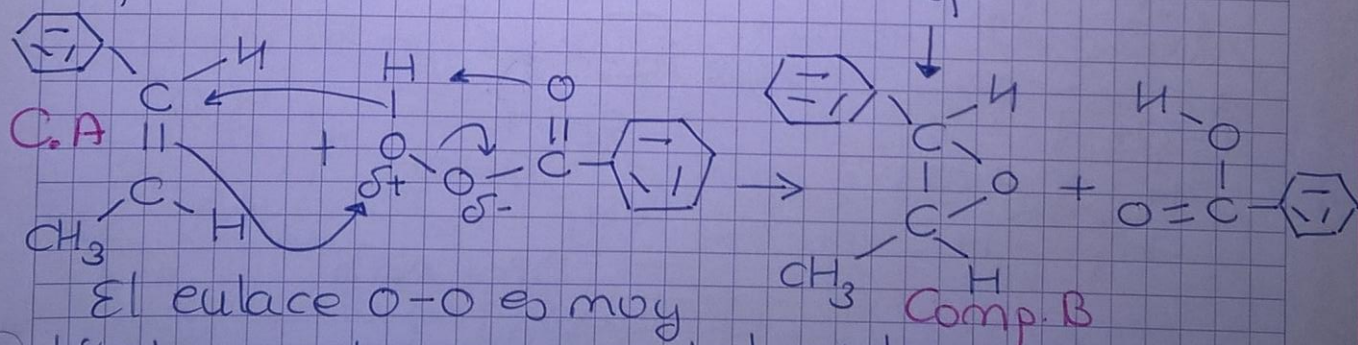


a) ¿A, B, C?

Como el compuesto A decolora el Br_2 y el KMnO_4 sabemos que es un alqueno.

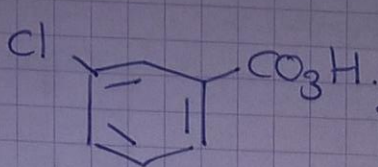
La reacción de epoxidación de olefinas combinada con la apertura con H_2O en medio ácido del epóxido es un buen método para obtener glicoles anti. La ruptura oxidativa del glicol con HIO_4 nos da los aldehídos.

Como los aldehídos obtenidos son el benzaldehído y el acetaldehído, podemos suponer que los grupos $\text{CH}_3\text{-}$ y c1ccccc1 son sustituyentes del alqueno. Tenemos entonces:



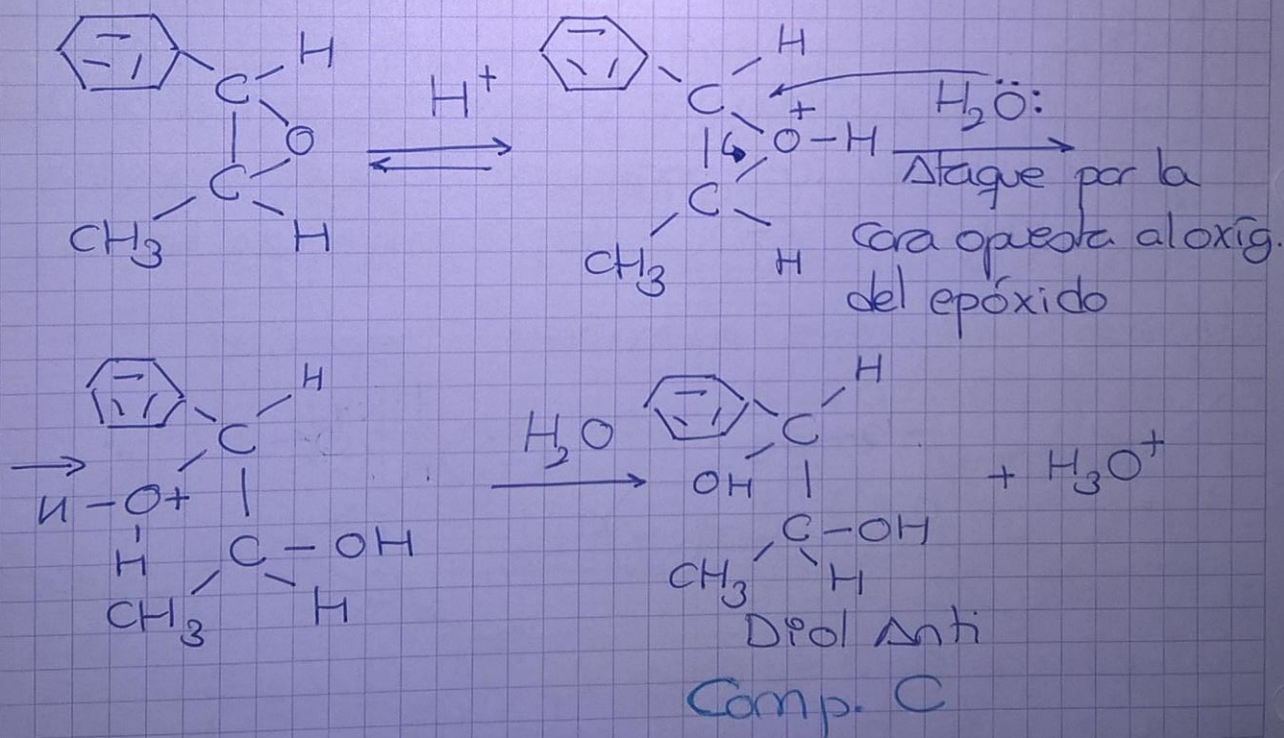
lábil y puede romperse heterolíticamente por ataque de la nube π del alqueno.

Para producir la epoxidación de alquenos se suele usar el ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA). Los datos más usados son el CH_2Cl_2 y cloroformo.

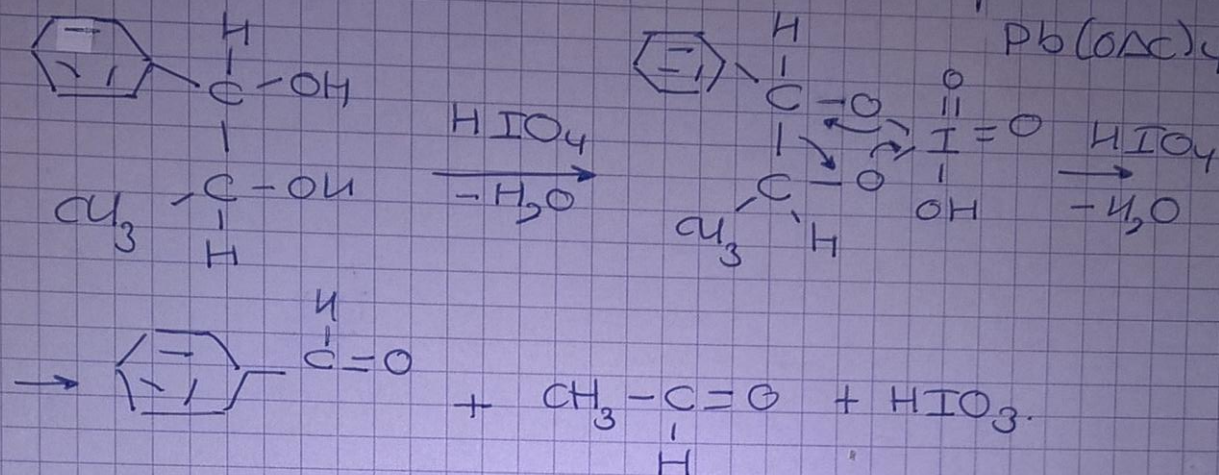


Es una reacción quimiosselectiva reaccionando mejor los alquenos más sustituidos, y presenta alta diastereoselectividad \Rightarrow Se da la reacción por la cara menos impedida del alqueno.

La apertura de los epóxidos puede tener lugar en medio básico o ácido. En nuestro caso, se trata de una hidrólisis ácida, donde se produce un ataque del nucleófilo sobre el C más sustituido previa protonación del oxígeno, que se comportará como buen grupo saliente.



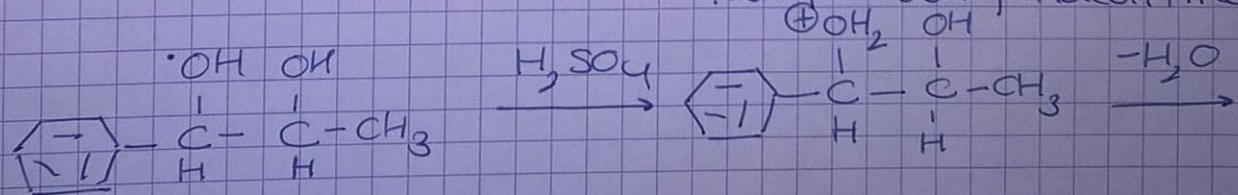
La reacción del glicol con HIO_4 nos da una ruptura oxidativa del compuesto para dar, como productos, los grupos carbonilos. Tb. puede usarse $\text{Pb}(\text{OAc})_4$.



Esta ruptura se puede combinar con la hidroxilación de alquenos con OsO_4 o KMnO_4 / frío para dar el glicol y luego la ruptura del glicol con el HIO_4 .

Cuando se emplea el KMnO_4 en la preparación del diol a partir del alqueno, es necesario cuidar las condiciones experimentales ya que el diol que se obtiene podría reaccionar de nuevo con el KMnO_4 .

b) ¿Producto del diol con H_2SO_4 ? → Deshidrat. de 1,2-diol que va acompañada de la transposición pinacolínica.



Se produce la protonación del OH marcado para luego dar, por eliminación un catión estabilizado por el anillo.

