

BLOQUE 2.- A) Se determinó experimentalmente que la reacción $2A + B \rightarrow P$ sigue la ecuación de velocidad: $v = k \cdot [B]^2$. Contesta razonadamente si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- 1.- La velocidad de desaparición de B es la mitad de la velocidad de formación de P.
- 2.- Justifica mediante la teoría de colisiones porqué la concentración de P disminuye a medida que disminuyen las concentraciones de A y B.
- 3.- El orden total de reacción es tres.

B) La ecuación de velocidad para el proceso de reducción de HCrO_4^- con HSO_3^- en medio ácido es:

$v = k \cdot [\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]$. Se pide:

- 1.- Indica los órdenes parciales y totales de reacción así como las unidades de la constante de velocidad k.
- 2.- Indica razonadamente si un incremento del pH del medio de la reacción contribuye a acelerar o decelerar la misma.

Solución:

A) 1.- Falsa. La velocidad de reacción es la variación de la concentración de una de las especies que interviene en la reacción por unidad de tiempo. Si la especie es un reactivo la variación de velocidad va precedida del signo menos, y si es un producto del signo más. Dichas variaciones de concentración van divididas por el coeficiente que acompaña a cada una de ellas. Es decir:

$$v = \frac{-\Delta[A]}{2 \cdot \Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}, \text{ de donde se puede deducir que la velocidad de desaparición de B es}$$

igual a la velocidad de formación de P.

2.- Falsa. Según la teoría de colisiones, dos átomos o moléculas reaccionan cuando colisionan en la orientación debida, y ambas partículas tienen la energía suficiente para que se produzca un reordenamiento de los enlaces y se forme una nueva sustancia. Es decir, que los choques de las partículas reaccionantes sean eficaces. Luego, si disminuye la concentración de los reactivos A y B cuando reaccionan para producir P, nunca puede disminuir su concentración mientras se vaya formando.

3.- Falsa. Orden de reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de las sustancias en la expresión de la velocidad. En este caso, el orden total de reacción es 2.

B) 1.- El orden parcial o respecto de uno de los reactivos es el exponente al que se encuentra elevada la concentración de éste en la expresión de la velocidad. Por ello, el orden de $[\text{HCrO}_4^-]$ y $[\text{H}^+]$ es 1, y el de $[\text{HSO}_3^-]^2$ es 2, siendo el orden total la suma de los exponentes a los que están elevadas estas concentraciones, es decir, el orden total de la reacción es 4.

Como las unidades de la velocidad son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, las unidades de k se obtienen despejándola de la expresión de velocidad, sustituyendo las variables por sus unidades y luego operando:

$$k = \frac{v}{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}^{4-3} \cdot \text{L}^{-4-3}} = \text{moles}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

2.- Si se aumenta el pH disminuye la concentración de H^+ , y como la velocidad es directamente proporcional a dicha concentración, un aumento de pH provoca una disminución de la velocidad de reacción.

BLOQUE 4.- A) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos: 1°.- Propanoato de metilo; 2°.- 1,4-pentadieno; 3°.- Metiletiléter o metoxietano; 4°.- Etilamina o etanoamina.

B) Para cada una de las reacciones que se escriben a continuación, formula el nombre de los reactivos y productos que se forman, indicando el tipo de reacción que tiene lugar:

1°.- ácido etanoico + etanol \rightarrow

2°.- etanol + dicromato potásico (exceso) \rightarrow

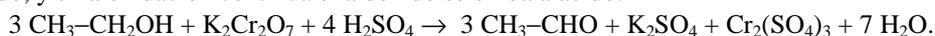
C) ¿Cuál de los productos formados en las reacciones anteriores es capaz de formar enlaces por puentes de hidrógeno?

Solución:

- A) 1°.- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_3$; 2°.- $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-CH} = \text{CH}_2$; 3°.- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$;
4°.- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.

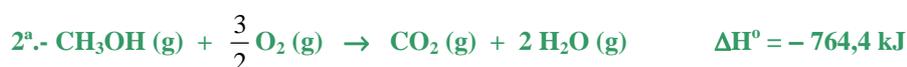
B) 1°.- $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ (ácido acético) + $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ (etanol) \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (acetato de etilo). Esta reacción es de esterificación por formarse un éster a partir de un ácido orgánico y un alcohol. También se obtiene agua, H_2O .

2°.- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ (etanol) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potasio) \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ (etanal) \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ (ácido acético). Son reacciones de oxidación; en un primer paso el alcohol primario se oxida a aldehído, y si la oxidación continúa el aldehído se oxida a ácido.



C) De los productos formados en el apartado anterior, sólo el ácido acético, con el grupo $-\text{OH}$, puede formar enlaces por puente de hidrógeno, pues condición necesaria es que para que se produzca este tipo de enlace, el átomo de hidrógeno se una covalentemente a un átomo muy electronegativo y de radio pequeño, y esto lo cumple el oxígeno en el grupo alcohol.

BLOQUE 5.- El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

A) El cambio de entalpía para la reacción de síntesis industrial del metanol indicando si la reacción es exotérmica o endotérmica.

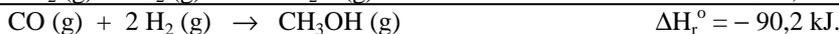
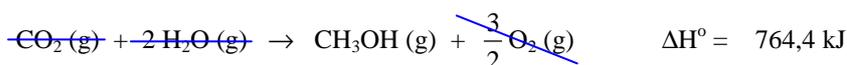
B) Calcula la energía calorífica implicada en la síntesis de un kg de metanol, indicando si es calor absorbido o desprendido en la reacción.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

A) Aplicando la ley de Hess a las reacciones dadas, se obtiene la reacción de síntesis propuesta del metanol con su cambio entálpico. Para ello, se invierte la reacción 2ª con el cambio del signo de su entalpía estándar incluido, se multiplica por 2 la 3ª, incluidas las entalpías, y se suman:



Por ser el signo de la entalpía negativo la reacción es exotérmica.

B) Aplicando los correspondientes factores de conversión y relaciones molares y energéticas, se obtiene la energía que se pone en juego en la reacción de síntesis de 1 kg de metanol:

$$1 \text{ kg } \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1000 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg } \text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{-90,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}} = -2.818,75 \text{ kJ}, \text{ que por llevar}$$

el signo menos delante indica que es calor desprendido.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -90,2 \text{ kJ}$; b) $-2.818,75 \text{ kJ}$.