

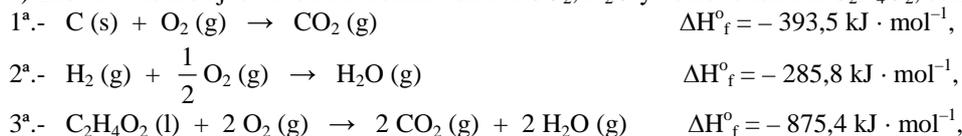
OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- Las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono y del agua son $-393,5$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. El calor de combustión estándar del ácido acético [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (l)] es de $-875,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (quedando el agua en estado líquido). Con estos datos, responde a las siguientes cuestiones:

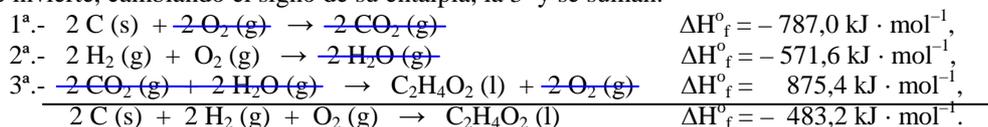
- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a los datos.
- Calcula el calor de formación estándar del ácido acético.
- Indica si la formación del ácido acético es un proceso endotérmico o exotérmico.

Solución:

a) Las ecuaciones ajustadas de la formación del CO_2 , H_2O y combustión del $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, son:



b) Para obtener la entalpía estándar o calor de formación del ácido acético, se aplica la ley de Hess a las ecuaciones anteriores. Para ello, se multiplican, incluida sus entalpías, las ecuaciones 1ª y 2ª por 2, se invierte, cambiando el signo de su entalpía, la 3ª y se suman.



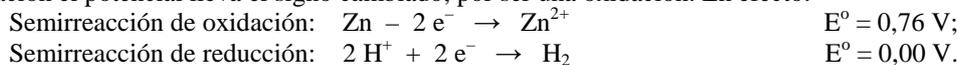
c) Por desprenderse el calor de formación (lleva signo menos), la reacción de formación del ácido acético es exotérmica.

Resultado: b) $-483,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) Exotérmica.

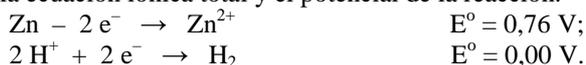
CUESTIÓN 2.- El ácido sulfúrico es capaz de oxidar ciertos metales, desprendiendo hidrógeno en la reacción. Considerando los valores de los potenciales normales de reducción que se acompañan responde razonadamente a la siguiente cuestión: ¿reaccionará el Zn con ácido sulfúrico diluido) DATOS: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Solución:

Es un hecho comprobado que la forma reducida del par de reducción estándar más negativo o menos positivo, reduce a la forma oxidada del par de reducción estándar más positivo o menos negativo. Luego, por ser el potencial del par Zn^{2+}/Zn negativo y el del par H^+/H_2 cero, es obvio que se cumple lo expuesto al principio, por lo que el Zn reacciona con el ácido sulfúrico. Para comprobarlo se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción con sus potenciales, teniendo presente que en la semirreacción de oxidación el potencial lleva el signo cambiado, por ser una oxidación. En efecto:



Sumando ambas semirreacciones que tienen el mismo número de electrones compartidos, se obtiene la ecuación iónica total y el potencial de la reacción.



$\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \quad E_r^\circ = 0,76 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción transcurre espontáneamente.

CUESTIÓN 3.- Formula el ácido propanoico, el 2-metilbutanal y un isómero de función para cada uno de ellos.

Solución:

Ácido propanoico: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; 2-metilbutanal: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$;

Isómeros son los compuestos que teniendo la misma fórmula molecular, tienen distinta fórmula desarrollada. La isomería de función es aquella en la que los isómeros poseen distinto grupo funcional. Un isómero de función del ácido propanoico es el acetato de metilo $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3$; mientras que el isómero de función del 2-metilbutanal es la 3-metil-2-butanona $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) tiene una constante de acidez $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

- a) **Calcula la concentración de todas las especies en el equilibrio si la disolución tiene un pH = 3,5.**
 b) **¿Qué masa de dicho ácido se debe disolver en 500 mL de agua para obtener una disolución con ese pH?**

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

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 3,5, la concentración de iones hidroxilos es:
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-4} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, que es también la concentración del anión del ácido: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Llamando C_0 a la concentración inicial de la disolución, si se disocian x moles $\cdot \text{L}^{-1}$, sabiendo que $x = 3,16 \cdot 10^{-4}$ las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial:	$C_0 \qquad\qquad\qquad 0 \qquad\qquad\qquad 0$
Concentración en el equilibrio:	$C_0 - 3,16 \cdot 10^{-4} \qquad\qquad\qquad 3,16 \cdot 10^{-4} \qquad\qquad\qquad 3,16 \cdot 10^{-4}$, y

llevando estos valores a la constante ácida y operando sale para C_0 el valor:

$$K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{3,16^2 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2}{(C_0 - 3,16 \cdot 10^{-4}) \text{ M}} \Rightarrow C_0 = \frac{(1,991 + 9,99) \cdot 10^{-8}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 1,584 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

b) Si la concentración inicial del ácido es $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, esto quiere decir que en 1 L de disolución hay disueltos $1,9 \cdot 10^{-3}$ moles; luego, si lo que se pretende es preparar 500 mL de disolución, la mitad del volumen de la disolución inicial, con el mismo pH, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, los moles que se encuentren disueltos serán la mitad de los iniciales, es decir, $0,95 \cdot 10^{-3}$ moles, para mantener la misma concentración y el mismo pH. Su masa es:

$$0,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{l}} \cdot \frac{122 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,116 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$$

Resultado: a) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 1,584 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) **0,116 g.**

CUESTIÓN 1.- Indica razonadamente para la molécula de etino:

- a) **La hibridación que presentan los átomos de carbono.**
 b) **El número de orbitales híbridos de cada átomo de carbono.**
 c) **La geometría molecular.**
 d) **Los enlaces σ y π existentes.**

Solución:

a) La configuración electrónica de la capa de valencia del átomo de carbono es $2s^2 2p^2$, y en sus compuestos, el átomo de carbono promociona un electrón 2s al orbital vacío 2p, siendo la configuración electrónica de la capa de valencia del átomo excitado $2s^1 2p^3$, es decir, ahora el átomo de carbono posee cuatro electrones desapareado y puede combinar linealmente el orbital atómico 2s con uno, dos o los tres orbitales atómicos 2p, para producir las hibridaciones sp, sp^2 y sp^3 .

En el etino, $\text{HC} \equiv \text{CH}$, los carbonos utilizan orbitales híbridos sp, para unirse entre sí y con los átomos de hidrógeno. Los dos enlaces tipo π que aparecen en la molécula, corresponden al solapamiento lateral de los dos orbitales atómicos 2p que aún poseen los átomos.

b) Los dos carbonos emplean dos orbitales híbridos sp, uno para unirse entre ellos y el otro para unirse a un átomo de hidrógeno cada uno.

c) La hibridación sp dirige los orbitales, desde el átomo de carbono, en direcciones opuestas con ángulo de 180°, lo que significa que la geometría de la molécula es lineal.

d) Como ya se ha expuesto en apartados anteriores, los enlaces tipo σ son los que forman los dos carbonos en su unión, y los que forman al unirse cada uno con un hidrógeno. Los enlaces tipo π son los que forman los solapamientos de los dos orbitales atómicos 2p de cada carbono con los del vecino.

CUESTIÓN 3.- Sea la reacción química $A + B \rightarrow C$, cuya ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$. Si la reacción es de orden 1 respecto de B y su orden total es 3, indica:

a) Los valores de m y n en la ecuación anterior.

b) El orden de reacción respecto del reactivo A.

Solución:

a) Orden de una reacción respecto de un reactivo, es el exponente al que se encuentra elevada la concentración del reactivo en la ecuación de la velocidad.

Orden total de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de la velocidad.

Luego, si la reacción es de orden 1 respecto del reactivo B, es claro que el exponente n al que se encuentra elevada la concentración de B en la ecuación de velocidad es 1, es decir, $n = 1$; y al ser el orden total de la reacción 3, indica que $m + n = 3$, de donde $m + 1 = 3 \Rightarrow m = 3 - 1 = 2$.

b) Puesto que el valor de m, obtenido en el apartado anterior es 2, y m es el exponente al que aparece elevada la concentración de A en la ecuación de la velocidad, el orden de reacción respecto del reactivo A es 2. Luego, la ecuación de la velocidad es ahora: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$.