

CUESTIÓN 2.- La reacción en fase gaseosa $2 A + B \rightarrow 3 C$ es una reacción elemental y por tanto de orden 2 respecto de A y de orden 1 respecto de B.

- Formula la expresión para la ecuación de la velocidad.
- Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
- Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

Solución:

a) La expresión matemática de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$.

b) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Las unidades de la constante de velocidad se obtiene despejándola de la ecuación de velocidad, sustituyendo las unidades de las variables

y operando:
$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) La temperatura afecta a la velocidad de reacción a través de la constante de velocidad. Si la temperatura aumenta la velocidad aumenta, y si disminuye la velocidad disminuye. En efecto, de la

ecuación de Arrhenius, $k = e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se deduce que si aumenta la temperatura, disminuye $\frac{E_a}{R \cdot T}$, aumenta $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, aumenta la constante k y en consecuencia aumenta v.

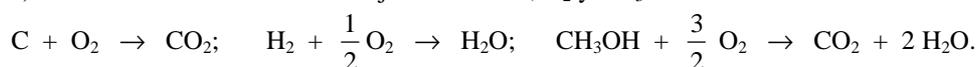
d) Al aumentar el volumen del reactor disminuye la concentración de los reactivos A y B, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 3.- Considera la combustión del carbono, hidrógeno y metanol, CH_3OH .

- Ajusta las reacciones de combustión de cada sustancia.
- Indica cuales de los reactivos o productos tienen entalpía de formación nula.
- Escribe las expresiones para calcular las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación que considere necesarias.
- Indica cómo calcular la entalpía de formación del metanol a partir únicamente de las entalpías de combustión.

Solución:

a) Las reacciones de combustión ajustadas del C, H_2 y CH_3OH son:



b) Los elementos químicos C, O_2 y H_2 , por encontrarse en su estado estándar estable, tienen entalpía de formación nula.

c) Las entalpías de combustión a partir de las entalpías de formación estándar para las reacciones anteriores, teniendo presente la estequiometría de cada una de ellas, son:

$$\begin{aligned} \Delta H_c(\text{C}) &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2); & \Delta H_c(\text{H}_2) &= \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}); \\ \Delta H_c(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}). \end{aligned}$$

d) De la expresión que determina la entalpía de combustión del metanol, se despeja la entalpía de formación del metanol y luego se sustituyen las entalpías de formación del CO_2 y H_2O por sus entalpías de combustión correspondientes, es decir:

$$\begin{aligned} \Delta H_c(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) \Rightarrow \\ \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H_c(\text{C}) + 2 \cdot \Delta H_c(\text{H}_2) - \Delta H_c(\text{CH}_3\text{OH}). \end{aligned}$$

CUESTIÓN 5.- Escribe las fórmulas desarrolladas e indica el tipo de isomería que presentan entre sí las siguientes parejas de compuestos:

- Propanal y propanona.
- 1-buteno y 2-buteno.
- 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano.
- Etilmetiléter y 1-propanol.

Solución:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ y $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$. Isomería de función (aldehído y cetona).
- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ y $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$. Isomería de posición.
- $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ y $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Isomería de cadena.
- $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ y $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$. Isomería de función.

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- Sabiendo que la combustión de 1 g de TNT libera 4600 kJ y considerando los valores de entalpías de formación que se proporcionan, calcula:

- La entalpía estándar de combustión del CH_4 .
- El volumen de CH_4 , medido a 25 °C y 1 atm de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que 1 g de TNT.

DATOS: $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] = -242 \text{ kJ/mol}$.

Solución:

a) La reacción de combustión del metano es: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

La entalpía de reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$.

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{g})] - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4);$$

$$\Delta H_r^\circ = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-75) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) De la energía desprendida de la combustión de 1 g de TNT, se determinan los moles de CH_4 que se necesitan quemar, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen que ocupan:

$$-4600 \cancel{\text{kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_4}{-803 \cancel{\text{kJ}}} = 5,73 \text{ moles } \text{CH}_4, \text{ que ocupan el volumen:}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5,73 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 140,02 \text{ L de } \text{CH}_4.$$

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ = -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $V = 140,02 \text{ L}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- En la oxidación de agua oxigenada, H_2O_2 , con 0,2 moles de permanganato, realizada en medio ácido a 25 °C y 1 atm de presión, se producen 2 L de O_2 y cierta cantidad de Mn^{2+} y agua.

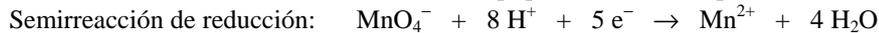
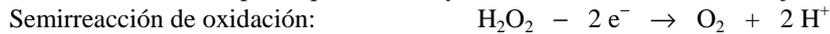
- Escribe la reacción iónica ajustada que tiene lugar.
- Justifica, empleando los potenciales de reducción, si es una reacción espontánea en condiciones estándar y 25 °C.
- Determina los gramos de agua oxigenada necesarios para que tenga lugar la reacción.
- Calcula cuántos moles de permanganato se han añadido en exceso.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$.

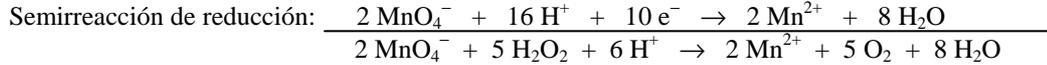
Solución:

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Como se sabe la especie que se oxida y reduce, sus semirreacciones ajustadas son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, para eliminar los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada:



b) El potencial de la reacción es la diferencia entre el potencial del par que sufre la reducción menos el del par que sufre la oxidación, es decir: $E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 1,51 \text{ V} - 0,68 \text{ V} = 0,83 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea.

c) Los moles de O_2 que se obtienen en la reacción son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,082 \text{ moles.}$$

Al consumirse en la reacción los mismos moles de H_2O_2 que los que se forman de O_2 , los moles de H_2O_2 que se consumen son 0,082, a los que corresponde la masa:

$$0,082 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{34 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2} = 2,79 \text{ g.}$$

d) La reacción pone de manifiesto que por cada 2 moles de permanganato reaccionan 5 moles de agua oxigenada, y como de ésta se han gastado 0,082 moles, los moles consumidos de permanganato son:

$$0,082 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{MnO}_4^-}{5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2} = 0,0328 \text{ moles de } \text{MnO}_4^-, \text{ y como se han añadido 0,2 moles, los}$$

moles en exceso añadidos son: $0,2 \text{ moles} - 0,0328 \text{ moles} = 0,1672 \text{ moles.}$

Resultado: b) $E^0 = 0,83 \text{ V}$ y es espontánea; c) $2,79 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$; d) $0,1672 \text{ moles en exceso.}$