

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- En el proceso de elaboración del vino, la glucosa fermenta para producir etanol según la siguiente reacción (no ajustada): $C_6H_{12}O_6(aq) \rightarrow C_2H_5OH(aq) + CO_2(g)$.

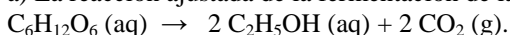
a) Si, en un proceso de fabricación, partimos de 71 g de glucosa y se obtuvo el equivalente a 30,4 mL de etanol, ¿cuál fue el rendimiento de esta reacción?

b) ¿Cuál será el volumen de CO_2 obtenido en el apartado a), medido a 20 °C y 1,3 atm?

DATOS: H = 1 u; C = 12 u; O = 16 u; densidad del etanol a 20 °C: $0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción ajustada de la fermentación de la glucosa es:



La masa de etanol que se obtiene se calcula a partir del valor de su densidad y volumen:

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \Rightarrow \text{masa} = d \cdot V = 0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 30,4 \text{ mL} = 23,98 \text{ g}$$

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de glucosa produce 2 moles de etanol, por lo que conociendo los moles de partida de glucosa se hallan los de etanol que se obtienen, y si coinciden el valor obtenido con el ya conocido, el rendimiento de la fermentación sería del 100 %, y si no coincide hay que determinar el rendimiento,

$$\text{Moles de partida de la glucosa: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{71 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,39 \text{ moles}$$

$$\text{Moles de etanol que se obtiene: } n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{23,98 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,52 \text{ moles}$$

Los moles de etanol que se obtienen de los 0,39 moles de glucosa son:

$$\frac{0,39 \text{ moles } C_6H_{12}O_6 \cdot 2 \text{ moles } C_2H_5OH}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 0,78 \text{ moles } C_2H_5OH, \text{ que es superior al valor que se}$$

obtuvo al inicio, por lo que pone de manifiesto que el rendimiento de la reacción es inferior al 100 %.

$$\text{Su valor expresado en tanto por ciento es: } \% = \frac{0,52 \text{ moles} \cdot 100}{0,78 \text{ moles}} = 66,67 \%$$

b) Como por cada mol de glucosa se obtiene también dos moles de CO_2 , de la masa de partida de glucosa se obtendrán los mismos moles de CO_2 que los obtenidos de C_2H_5OH , según el rendimiento de la reacción, es decir, 0,52 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene su valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,52 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1,3 \text{ atm}} = 9,6 \text{ L}$$

Resultado: a) 66,67 %; b) V = 9,6 L.

PROBLEMA 4.- A 400 °C, el óxido de mercurio (II) se disocia parcialmente de acuerdo con el equilibrio siguiente: $2 \text{ HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g)$ $K_p = 0,186$ (en atm a 400 °C)

Si se introduce una muestra de 10 g de HgO en un recipiente cerrado de 2 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta hasta alcanzar los 400 °C, calcula:

a) La presión total en el interior del recipiente cuando se alcance el equilibrio.

b) El valor de la constante K_c a esta temperatura y los gramos de HgO que se habrán quedado sin disociar.

DATOS: O = 16 u; Hg = 200,6 u. R = $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

b) Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente las sustancias gaseosas intervienen en la constante de equilibrio.

De la relación existente entre las constantes de equilibrio K_p y K_c , se determina el valor de ésta.

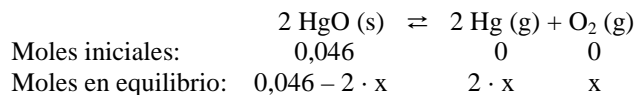
El valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 3 - 0 = 3$.

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,186 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^3} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}.$$

a) Los moles de HgO que se introducen en el reactor son:

$$n(\text{HgO}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{10 \text{ g}}{216 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,046 \text{ moles, y suponiendo que } x \text{ son los moles que se}$$

descomponen, los moles al inicio y en equilibrio de las distintas sustancias son:



$$\text{La concentración de las sustancias gaseosas en el equilibrio es: } [\text{Hg}] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{2 \text{ L}} = x \frac{\text{moles}}{\text{L}} \text{ M;}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{x \text{ moles}}{2 \text{ L}} \text{ M, que llevadas a la constante de equilibrio } K_c \text{ y operando se halla el valor de } x.$$

$$K_c = [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2] \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-6} = \left[\frac{x \text{ moles}}{\text{L}} \right]^2 \cdot \left[\frac{x \text{ moles}}{2 \text{ L}} \right] = \frac{x^3 \text{ moles}}{2 \text{ L}} \Rightarrow x = \sqrt[3]{2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-6}} = 0,013 \text{ moles}$$

Los moles de HgO sin disociar son: $0,046 - 0,013 = 0,033$ moles, a los que corresponden la masa:

$$0,033 \text{ moles HgO} \cdot \frac{216,6 \text{ g}}{\text{mol}} = 7,15 \text{ g.}$$

Los moles gaseosos totales en el equilibrio son $2 \cdot 0,013 + 0,013 = 0,039$ moles.

Despejando la presión en la ecuación de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene para el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,039 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1,076 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $P_t = 1,076 \text{ atm}$; b) $K_c = 1,1 \cdot 10^{-6}$; 7,15 g.

CUESTIÓN 5.- Considera la reacción siguiente $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$, cuya ley de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la del NO_2 .

b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.

c) El orden total de la reacción es cuatro.

d) Las unidades de la constante de velocidad serán $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:

a) La velocidad de reacción en función de cada especie es, negativa para los reactivos al disminuir su concentración y positiva para los productos al incrementarse su concentración:

$$v_{\text{reacción}} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt}. \text{ La velocidad de desaparición de los reactivos CO y}$$

NO_2 es la misma, pues ambas miden variación de concentración ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) por unidad de tiempo; es igual entre reactivos y productos por intervenir en sus expresiones los coeficientes estequiométricos. Si no se tuvieran en cuenta los coeficientes, es decir, se considerara solo la variación de concentración respecto del

tiempo, $v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt}$, la velocidad de reacción de CO y NO_2 seguirían siendo iguales por ser sus

coeficientes en la ecuación de reacción el mismo.

b) Falso. La constante de velocidad, según la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción.

En efecto, si aumenta la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta

el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura disminuye el valor de la potencia, el de k y, por consiguiente el de la velocidad de reacción.

c) Por se el orden parcial del único reactivo que interviene en la ecuación de velocidad 2, el orden global de la reacción es orden parcial del reactivo NO_2 , es decir, 2.

d) La ecuación de velocidad, $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, es de orden 2. Dado que la velocidad tiene unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y la concentración $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, se puede ver que las unidades de la constante de velocidad k es de $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Una forma sencilla de obtener cloro molecular, Cl_2 (g), en el laboratorio es hacer reaccionar, en medio ácido, permanganato de potasio, KMnO_4 , con cloruro de potasio, KCl , de acuerdo con la siguiente reacción (no ajustada):

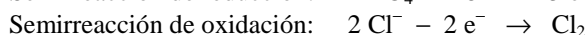
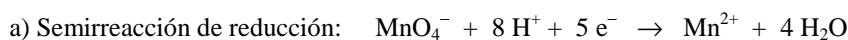


a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la reacción global ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

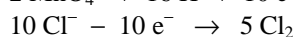
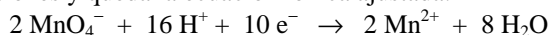
b) Calcula el volumen de Cl_2 (g) producido, medido a 20°C y 723 mmHg , al mezclar 50 mL de una disolución $0,250 \text{ M}$ de KMnO_4 y 200 mL de otra disolución de KCl $0,20 \text{ M}$ en medio ácido.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

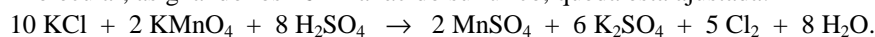
Solución:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2, la de oxidación por 5 y sumándolas se anulan los electrones y queda la ecuación iónica ajustada:



$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, asignando los 16H^+ al ácido sulfúrico, queda ésta ajustada:



b) Los moles de ácido clorhídrico empleados en la reacción y los de permanganato de potasio utilizados son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,04 \text{ moles}$;

$$n'(\text{KMnO}_4) = M' \cdot V' = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0125 \text{ moles}.$$

La estequiometría de la reacción indica que 10 moles de KCl reaccionan con 2 moles de KMnO_4 , lo que pone de manifiesto que el KCl es el reactivo limitante, es decir, se encuentra por defecto. Luego, si la reacción se produce totalmente y con un rendimiento del 100 %, los moles de cloro que se obtienen a

partir de los moles de KCl de que se parten son: $0,04 \text{ moles KCl} \cdot \frac{5 \text{ moles Cl}_2}{10 \text{ moles KCl}} = 0,02 \text{ moles}$, que

llevados a la ecuación de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el valor del volumen de cloro desprendido:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,02 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot \frac{723 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}}} = 0,506 \text{ L}.$$

Resultado: b) $V = 0,506 \text{ L}$ de Cl_2 .

CUESTIÓN 3.- La solubilidad del hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s), es fuertemente dependiente del pH de la disolución. El equilibrio de solubilidad correspondiente puede expresarse de la siguiente

forma: $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$; $\Delta H = -17,6 \text{ kJ}$.

Discute razonadamente cómo afectará a la formación de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s), cada una de las siguientes acciones realizadas sobre una disolución saturada del hidróxido.

a) Añadir KOH (ac) a la disolución saturada.

b) Aumentar la temperatura de la disolución saturada.

c) Añadir HCl (ac) a la disolución saturada.

d) Añadir más Ca(OH)₂(s) a la disolución saturada de hidróxido de calcio.

Solución:

c) Si se añade a la disolución saturada de Ca(OH)₂ disolución de KOH, por el efecto del ión común OH⁻, se incrementa su concentración y el equilibrio de ionización del compuesto poco soluble Ca(OH)₂ se desplaza hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble.

b) Si se suministra calor al sistema aumentando la temperatura, este tiende a recuperar el equilibrio absorbiendo el calor suministrado, para lo cual realiza la reacción endotérmica, es decir, el sistema se desplaza hacia la izquierda para incrementar la formación del producto insoluble.

c) La adición de HCl proporciona a la disolución protones, que al reaccionar con los iones hidróxidos hace disminuir su concentración y desplaza el equilibrio hacia la derecha, lo que provoca un aumento de la solubilidad del compuesto poco soluble, es decir, desplaza el equilibrio hacia la derecha dificultando la formación del compuesto poco soluble, Ca(OH)₂.

En resumen, la solubilidad del hidróxido de calcio aumenta al disminuir el pH de la disolución.

c) Si la disolución ya se encuentra saturada, la adición de más cantidad de sólido no desplaza el equilibrio hacia ninguno de los lados, izquierda o derecha, por lo que la formación de Ca(OH)₂, no se ve afectada.

PROBLEMA 4.- El ácido láctico, HA, es un compuesto orgánico de masa molecular 90,1 g · mol⁻¹, que desempeña importantes funciones en diversos procesos biológicos. En el laboratorio se han preparado 100 mL de una disolución acuosa conteniendo 0,61 g de ácido láctico (disolución A). Sabiendo que el pH de la disolución A es el mismo que el de otra disolución B que se ha preparado añadiendo 20 mL de una disolución de HCl de concentración 0,015 M a 80 mL de agua, calcula:

a) La constante de acidez, K_a, del ácido láctico.

b) El pH de una disolución de ácido láctico de concentración 0,1 M.

Solución:

a) Los moles de ácido disueltos son: $n(\text{HA}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,61 \text{ g}}{90,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00677$ moles, que

al encontrarse disueltos en 100 mL de disolución, proporciona a esta la concentración molar:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,00677 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,0677 \text{ M.}$$

Los moles de HCl tomados para preparar la disolución son:

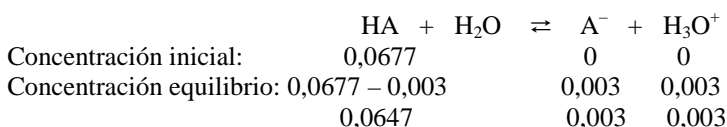
$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,015 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0003$ moles, que al encontrarse disueltos en 100

mL de disolución, proporciona a esta la concentración molar: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0003 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,003 \text{ M.}$

El ácido HCl es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado, siendo la concentración de iones oxonios la misma que la de la disolución, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y el pH de la misma:

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3 = 3 - 0,477 = 2,523$, que es también el pH de la disolución A.

El equilibrio de ionización de la disolución de ácido láctico es:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida del ácido láctico y operando se obtiene su

$$\text{valor: } K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{0,003 \cdot 0,003}{0,0647} = 1,39 \cdot 10^{-4}.$$

b) Llamando x a la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

