

**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

$-\frac{E_a}{R \cdot T}$ , aumenta  $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ , aumenta la constante k y en consecuencia aumenta v.

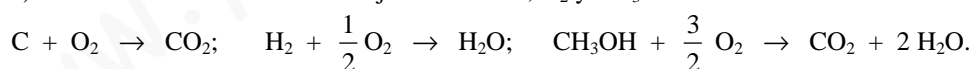
d) Al aumentar el volumen del reactor disminuye la concentración de los reactivos A y B, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de reacción.

**CUESTIÓN 3.-** Considera la combustión del carbono, hidrógeno y metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

- 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,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  son:



b) Los elementos químicos C,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CH}_4$ .
- El volumen de  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CH}_4$  que se necesitan quemar, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen que ocupan:

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

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

**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,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con 0,2 moles de permanganato, realizada en medio ácido a 25 °C y 1 atm de presión, se producen 2 L de  $\text{O}_2$  y cierta cantidad de  $\text{Mn}^{2+}$  y agua.

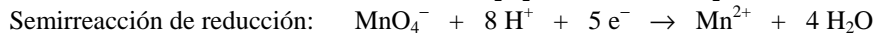
- Escribe la reacción iónica ajustada que tiene lugar.
- Justifica, empleando los potenciales de reducción, si es una reacción espontánea en condiciones estándar y 25 °C.
- Determina los gramos de agua oxigenada necesarios para que tenga lugar la reacción.
- Calcula cuántos moles de permanganato se han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

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

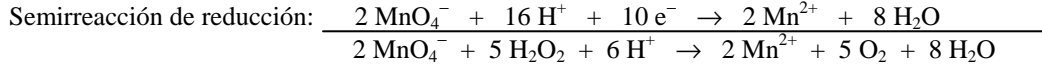
Solución:

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

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  $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  que los que se forman de  $\text{O}_2$ , los moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; d) 0,1672 moles en exceso.**