

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El gasohol es una mezcla de gasolina (octano, C_8H_{18}) y etanol (C_2H_6O) que se utiliza como combustible para reducir las emisiones globales de CO_2 . Calcula:

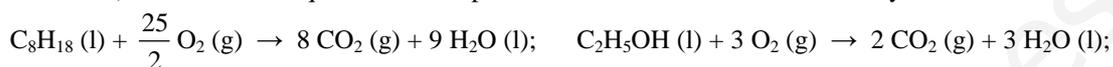
a) Las entalpías molares de combustión del octano y etanol.

b) La cantidad de energía en forma de calor que se libera al quemar 1 L de la mezcla de gasohol que contiene el 12,5 % en peso de etanol (siendo el 87,5% restante de octano), si la densidad de la mezcla es $0,757 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16$; $\Delta H_f^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $C_8H_{18} (\text{l}) = -249,9$; $C_2H_6O (\text{l}) = -277,7$; $CO_2 (\text{g}) = -393,5$ $H_2O (\text{l}) = -285,8$.

Solución:

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a la combustión del octano y etanol son:



Los elementos simples no tienen entalpía de formación, siendo la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_f^\circ (C_8H_{18}) = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{prod} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{reac} = 8 \cdot \Delta H_f^\circ [(CO_2) (\text{g})] + 9 \cdot \Delta H_f^\circ [(H_2O) (\text{l})] - \Delta H_f^\circ [(C_8H_{18}) (\text{l})]$$

$$= 8 \cdot (-393,5) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 9 \cdot (-285,8) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 249,9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.470,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{prod} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{reac} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [(CO_2) (\text{g})] + 3 \cdot \Delta H_f^\circ [(H_2O) (\text{l})] - \Delta H_f^\circ [(C_2H_5) (\text{l})]$$

$$= 2 \cdot (-393,5) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \cdot (-285,8) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 277,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.367,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) La masa de 1L de mezcla es: $m = d \cdot V = 0,757 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 1.000 \text{ mL} = 757 \text{ g}$, de los que el 12,5 % es etanol, es decir, $757 \text{ g} \cdot 0,12 = 90,84$, y el resto, 87,5 %, de octano, es decir, $757 \text{ g} - 90,84 \text{ g} = 666,16 \text{ g}$.

Los moles de cada una de las sustancias son:

$$n(C_8H_{18}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{666,16 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,84 \text{ moles};$$

$$n(C_2H_5OH) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{90,84 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,975 \text{ moles}.$$

La energía desprendida en la combustión de los moles de cada sustancia en la mezcla es:

$$Q(C_8H_{18}) = 5,84 \text{ moles} \cdot 5.470,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 31.946,55 \text{ kJ}.$$

$$Q'(C_2H_5OH) = 1,975 \text{ moles} \cdot 1.367,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.700,42 \text{ kJ}.$$

La energía total desprendida es $Q_t = 31.946,55 \text{ kJ} + 2.700,42 \text{ kJ} = 34.646,97 \text{ kJ}$.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ (C_8H_{18}) = -5.470,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) = -1.367,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q_t = 34.646,97 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 2.- El ácido láctico ($C_3H_5O_3H$) es un ácido monoptótico, HA, que se acumula en la sangre y los músculos al realizar actividad física. Una disolución acuosa 0,0284 M de este ácido está ionizada en un 6,7 %. $C_3H_5O_3H (\text{ac}) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^- (\text{ac}) + H^+ (\text{ac})$.

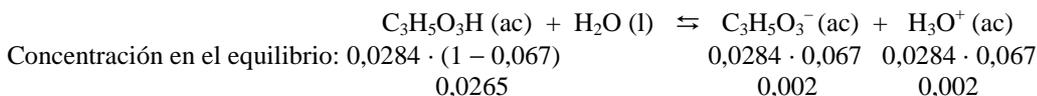
a) Calcula el valor de K_a para el ácido láctico.

b) Calcula la cantidad (en gramos) de HCl disuelto en 0,5 L de disolución para que su pH sea el mismo que el de la disolución de ácido láctico del apartado anterior.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

el valor: $K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_3H_5O_3H]} = \frac{0,002 \cdot 0,002}{0,0265} = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

b) Para que el pH de la disolución de HCl, totalmente ionizado en disolución acuosa, sea igual que el de la disolución de ácido láctico, su concentración ha de ser la misma que la de los iones oxonios en la disolución anterior, es decir, 0,002 M, siendo, por ello, los moles de HCl en los 0,5 L:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,002 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,001 \text{ moles, a los que corresponden la masa:}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,001 \text{ moles} \cdot 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0365 \text{ g.}$$

Resultado: a) $K_a = 1,5 \cdot 10^{-4}$; b) 0,0365 g.

CUESTIÓN 1.- Considera la reacción $2A + B \rightarrow C$ que resulta ser de orden 1 respecto de cada uno de los reactivos. Responde razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Si la constante de velocidad tiene un valor de $0,021 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las concentraciones iniciales de A y B son 0,1 y 0,2 M respectivamente, ¿cuál es la velocidad inicial de la reacción?

b) Calcula las velocidades de desaparición de A y B en estas condiciones.

c) Si, en un experimento distinto, la concentración de A se duplica respecto de las condiciones del apartado a), ¿cuál debe ser la concentración de B para que la velocidad inicial de la reacción sea la misma que en dicho apartado?

d) ¿Cómo variará la velocidad de la reacción a medida que avance el tiempo?

Solución:

a) Para una reacción en la que el orden respecto de los reactivos que en ella intervienen, A y B, es 1 su ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y sustituyendo en ella las variables por sus valores se tiene el valor: $v = 0,021 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 0,2 \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$b) v_r = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \Rightarrow v_{desap A} = -2 \cdot v_r = -2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} = -8,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$v_r = -\frac{d[B]}{dt} \Rightarrow v_{desap B} = -v_r = -2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} = -4,2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) $v_1 = v_2 \rightarrow k \cdot [A_1] \cdot [B_1] = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]$ de donde $[A_1] \cdot [B_1] = 2 \cdot [A_1] \cdot [B_2]$, y por tanto,

$$[B_2] = [B_1]/2 = 0,2/2 = 0,1 \text{ M.}$$

Para que la velocidad inicial de la reacción no varíe, la concentración de B ha de ser 0,1 M.

d) La velocidad de una reacción, como aparece en la expresión del apartado a), es directamente proporcional a la concentración de los reactivos que en ella aparece, por lo que, a medida que transcurre el tiempo, la concentración se va haciendo menor y, por ello, también disminuye el valor de la velocidad.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Los organismos aerobios tienen esta denominación porque necesitan oxígeno para su desarrollo. La reacción principal de la cadena transportadora de electrones donde se necesita el oxígeno es la siguiente (no ajustada): $\text{O}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

a) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global ajustada.

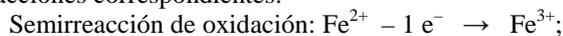
b) Indica la especie que actúa como oxidante y la que lo hace como reductora.

c) ¿Qué volumen de aire (que contiene un 21 % de oxígeno en volumen) será necesario para transportar 0,2 moles de electrones si la presión parcial del O_2 es de 90 mmHg y la temperatura corporal de 37 °C?

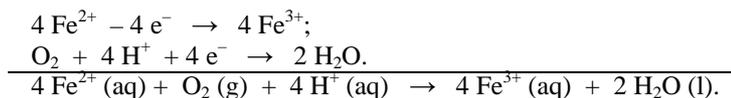
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$.

Solución:

a) En la reacción el Fe^{2+} se oxida y pasa a Fe^{3+} , mientras que el O_2 se reduce a O^{2-} , siendo las semirreacciones correspondientes:



Multiplicando por 4 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumándolas se tiene la ecuación iónica ajustada:



b) La especie que actúa como oxidante es la que oxida a otra y ella se reduce, en este caso es el oxígeno, O_2 , y la especie reductora es la que reduce a otra mientras ella se oxida, el catión hierro (II), Fe^{2+} .

c) De la estequiometría de la reacción se deduce que un mol de oxígeno es transportado por 4 moles de electrones. Luego, los moles de oxígeno que transportarán los 0,2 moles de electrones serán:

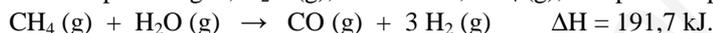
$$0,2 \text{ moles e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ moles e}^{-}} = 0,05 \text{ moles de O}_2, \text{ que ocuparan un volumen en las condiciones dadas:}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,05 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310 \text{ K}}{\frac{90 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 1 \text{ atm}} = 10,73 \text{ L O}_2, \text{ a los que}$$

$$\text{corresponden el volumen de aire: } 10,73 \text{ L O}_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = 51,1 \text{ L.}$$

Resultado: c) V = 51,1 L aire.

CUESTIÓN 1.- Uno de los métodos más eficientes en la actualidad para obtener hidrógeno, H_2 (g), es el reformado con vapor de agua, H_2O (g), del metano, CH_4 (g), componente principal de gas natural:



Discute razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- La formación de CH_4 y H_2O a partir de CO y H_2 absorbe energía en forma de calor.
- La energía que contienen los enlaces covalentes de los reactivos (CH_4 y H_2O) es mayor que la correspondiente a los enlaces covalentes de los productos (CO y H_2).
- La formación de CO y H_2 a partir de CH_4 y H_2O implica un aumento de entropía del sistema.
- La reacción aumenta su espontaneidad con la temperatura.

Solución:

a) Falsa. La reacción de formación de hidrógeno (directa) es endotérmica $\Delta H > 0$, es decir, hay que suministrarle calor para que se produzca, lo que implica que la reacción inversa (formación de metano) solo se produce con desprendimiento calor $\Delta H < 0$, es exotérmica.

b) Verdadera. La variación de energía en la reacción a partir de la energía de enlaces responde a la expresión: $\Delta H_{\text{reac.}} = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$, y al tener que aportar a la reacción 191,7 kJ, ello pone de manifiesto que la energía de los enlaces rotos, es mayor que la de los enlaces formados.

c) Verdadero. La reacción provoca un incremento en el número de moles gaseosos lo que implica un crecimiento del desorden molecular y, por tanto, un aumento de la entropía, $\Delta S > 0$.

d) Verdadera. Una reacción es espontánea cuando se cumple que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Como en la reacción $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción será espontánea cuando el valor absoluto de la variación de entalpía sea inferior al del producto de la temperatura por la variación de la entropía, es decir, cuando se cumpla que $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, lo que se produce para altas temperaturas.

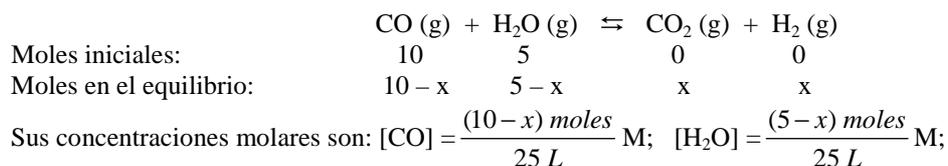
PROBLEMA 2.- En un recipiente de 25 L de volumen, en el que previamente se ha hecho el vacío, se depositan 10 moles de CO y 5 moles de H_2O a la temperatura de 900 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $K_c = 8,25$ a 900 °C. Calcula, una vez alcanzado el equilibrio:

- La concentración de todos los compuestos (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- La presión total de la mezcla.

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

Solución:

a) Llamando x a los moles de CO que reaccionan, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



$[CO_2] = [H_2] = \frac{x \text{ moles}}{25 L} \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante de equilibrio, operando y

resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, sale para x el valor:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} \Rightarrow 8,25 = \frac{x^2}{(10-x) \cdot (5-x)} \Rightarrow 7,25 \cdot x^2 - 123,75 \cdot x + 412,5 = 0, \quad x_1 = 12,53 \text{ moles que}$$

no sirve por ser superior a los que se introduce de CO y $x_2 = 4,54$ moles, que es la solución correcta, siendo la concentración de las especies en el equilibrio: $[CO] = 0,22 \text{ M}$; $[H_2O] = 0,018 \text{ M}$; $[CO_2] = [H_2] = 0,182 \text{ M}$.

b) Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 5,46 + 0,46 + 4,54 + 4,54 = 15$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar la presión, sustituir las demás variables y operar, sale para P el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1173 \text{ K}}{25 L} = 57,71 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $[CO] = 0,22 \text{ M}$; $[H_2O] = 0,018 \text{ M}$; $[CO_2] = [H_2] = 0,182 \text{ M}$; b) $P_t = 57,71 \text{ atm}$.