

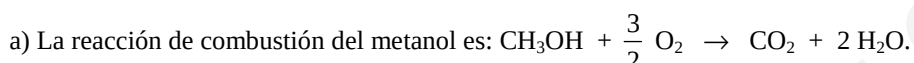
OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- El metanol constituye un compuesto como materia prima de importancia industrial. También se puede utilizar como combustible. Sabiendo que las entalpías de formación estándar del CO₂ (gas); H₂O (liq.) y CH₃OH (liq.) son respectivamente, -393,5 KJ · mol⁻¹; - 285,8 kJ · mol⁻¹ y - 238,7 kJ · mol⁻¹.

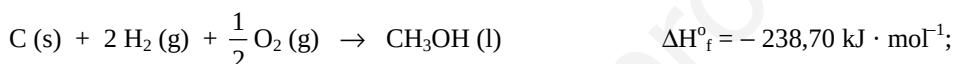
- Escribe la reacción de combustión del metanol y calcula su entalpía de combustión.
- Calcula la energía que se libera cuando se queman 10 kg de metanol.
- Indica si la reacción puede ser espontánea y justificar la respuesta.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

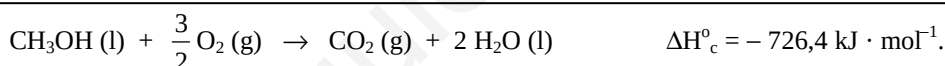
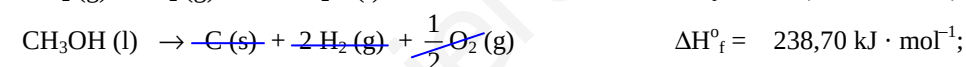
Solución: La reacción



Las ecuaciones de formación de las especies CO₂ (g), H₂O (l) y CH₃OH (l), con sus entalpías de formación son:



Multiplicando la ecuación de formación del H₂O por 2, incluida su entalpía, invirtiendo la ecuación de formación del CH₃OH, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de combustión del metanol con el valor de su entalpía:



b) Pasando los 10 kg de metanol a moles y multiplicando estos por la energía desprendida por mol, se obtiene el calor que se desprende en la combustión.

$$10 \text{ kg} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \cdot \frac{-726,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -227.000 \text{ kJ}.$$

c) Al pasar la reacción de 1,5 moles de gas a solo 1, ello indica que ha habido un ordenamiento molecular y por tanto una disminución de la entropía, $\Delta S < 0$. Luego, si la variación de entalpía y entropía de la reacción de combustión son negativas, para que la reacción sea espontánea ha de cumplirse que ΔG sea negativo, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, y ello sólo se cumple a temperaturas bajas, pues de esta forma, el valor absoluto de $|\Delta H|$ es superior al valor absoluto de $|T \cdot \Delta S|$.

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ = -726,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) - 227.000 kJ; c) T baja.

PROBLEMA 1.- El N₂O₄ (g) se descompone según el siguiente equilibrio;



Si a 25 °C se introducen 0,635 g de N₂O₄ en un recipiente de 200 ml, se observa que una vez alcanzado el equilibrio el grado de disociación es 0,185. Calcular:

- Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p.
- Las presiones parciales de cada una de las especies en el equilibrio.

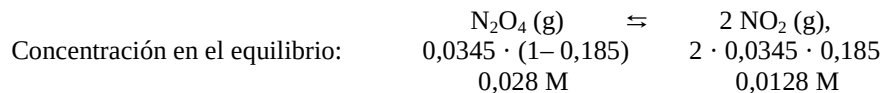
DATOS: A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; R = 0,082 atm · l · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

Los moles de N_2O_4 que se introducen en el reactor son: $n = \frac{0,635g}{92g \cdot mol^{-1}} = 0,0069$ moles, a los

que corresponde la concentración: $[N_2O_4] = \frac{0,0069 \text{ moles}}{0,2 L} = 0,0345 M$.

La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



b) Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,0128^2 M^2}{0,028 M} = 5,85 \cdot 10^{-3}$$

y de la relación entre las constantes de equilibrio se halla el

valor de K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre la suma de moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 1 = 1$, siendo el valor: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = K_c \cdot R \cdot T = 5,85 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,143$.

c) Multiplicando por el volumen del reactor las concentraciones de cada especie en el equilibrio se obtienen sus moles, a partir de ellos la presión total y la presión parcial de cada gas.

Los moles de cada gas son: $n(N_2O_4) = M \cdot V = 0,028 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,2 L = 0,0056$ moles;

$n(NO_2) = M' \cdot V = 0,0128 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,2 L = 0,00256$ moles.

Los moles totales en el equilibrio son $0,0056 + 0,00256 = 0,00816$ moles que ejercen la presión:

$$P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,00816 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 K}{0,2 L} = 0,99 \text{ atm.}$$

La fracción molar de cada gas en el equilibrio es:

$$\chi(N_2O_4) = \frac{0,0056}{0,00816} = 0,686; \quad \chi(NO_2) = \frac{0,00256}{0,00816} = 0,314.$$

Sus presiones parciales son: $P_p(N_2O_4) = \chi(N_2O_4) \cdot P_t = 0,686 \cdot 0,99 \text{ atm} = 0,68 \text{ atm}$

$P_p(NO_2) = \chi(NO_2) \cdot P_t = 0,314 \cdot 0,99 \text{ atm} = 0,31 \text{ atm.}$

Resultado: a) $[N_2O_4] = 0,028 M$; $[NO_2] = 0,0128 M$; b) $K_c = 5,85 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,143$; c) $P_p(N_2O_4) = 0,68 \text{ atm}$; $P_p(NO_2) = 0,31 \text{ atm.}$

CUESTIÓN 4.- Dada la pila cuya notación es: $Ni(s)/Ni^{2+}(ac) // Ag^+(ac)/Ag(s)$:

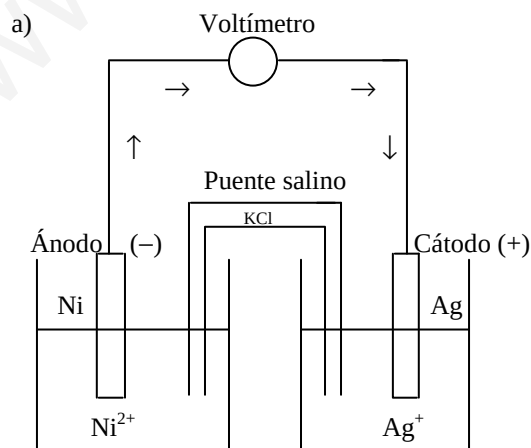
a) **Dibuja un esquema de la pila, indicando todos los componentes y una posible composición de la disolución contenida en el puente salino.**

b) **Escribe las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global.**

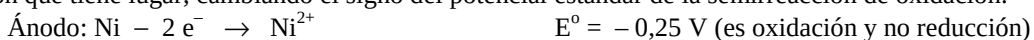
c) **Calcula la fuerza electromotriz estándar de la pila.**

DATOS: $E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = + 0,25 V$; $E^\circ(Ag^+/Ag) = + 0,80 V$.

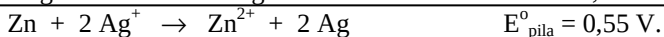
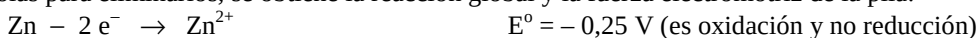
Solución:



b) y c) Para calcular la fuerza electromotriz de la pila se establecen las semirreacciones de oxidación-reducción que tiene lugar, cambiando el signo del potencial estándar de la semirreacción de oxidación:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción global y la fuerza electromotriz de la pila:



PROPUESTA B

PROBLEMA 1.- Una disolución de ácido hipocloroso (HClO) contiene 5,25 g de ácido por cada litro de disolución. La reacción de disociación del ácido es: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

a) Calcula el grado de disociación.

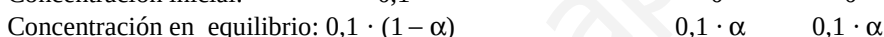
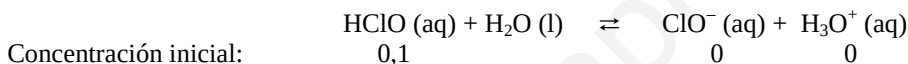
b) Calcula el pH de la disolución de dicho ácido.

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5\text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1\text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16\text{ u}$; $K_a(\text{HClO}) = 2,95 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución es: $[\text{HClO}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{5,25\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\text{ L}} = 0,1\text{ M}$, y siendo α

el grado de disociación, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se obtiene el valor:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 2,95 \cdot 10^{-8} = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2,95 \cdot 10^{-8}}{0,01}} = 1,72 \cdot 10^{-5}, \text{ que expresado}$$

en tanto por ciento es $\alpha = 1,72 \cdot 10^{-3} \%$.

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,72 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,24 = 5,76.$$

Resultado: a) $\alpha = 1,72 \cdot 10^{-3} \%$; b) $\text{pH} = 5,76$.

PROBLEMA 2.- El eucaliptol es un componente primario activo contra las afecciones catarrales que se encuentra en las hojas de eucalipto. El análisis de una muestra de 3,16 g de eucaliptol indica que contiene 2,46 g de carbono, 0,372 g de hidrógeno y el resto de oxígeno. Se pide:

a) Determina la fórmula empírica del eucaliptol.

b) Si el espectrómetro de masas nos indica una masa molecular de $154\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. ¿Cuál es la fórmula molecular?

c) Sabiendo que se trata de un alcohol primario, propón una estructura que contenga un carbono asimétrico (quiral).

Solución:

a) Los gramos de oxígeno son: $3,16 - 2,46 - 0,372 = 0,328\text{ g}$.

Los moles de cada elemento, si son números enteros, son los subíndices de la fórmula del compuesto, y si son decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en entero:

$$\text{C: } 2,46\text{ g C} \cdot \frac{1\text{ mol C}}{12\text{ g C}} = 0,2\text{ moles; H: } 0,372\text{ g H} \cdot \frac{1\text{ mol H}}{1\text{ g H}} = 0,372\text{ moles;}$$

$$\text{O: } 0,328\text{ g O} \cdot \frac{1\text{ mol O}}{16\text{ g O}} = 0,02\text{ moles. Dividiendo por el menor:}$$

$$C: \frac{0,2}{0,02} = 10; \quad H: \frac{0,372}{0,02} \cong 18; \quad O: \frac{0,02}{0,02} = 1.$$

La fórmula empírica del compuesto es: $C_{10}H_{18}O$.

b) La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica $(C_{10}H_{18}O)_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(C_{10}H_{18}O)_n] = n \cdot M(C_{10}H_{18}O)$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(C_{10}H_{18}O) = 154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M(C_{10}H_{18}O)_n = 154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(C_{10}H_{18}O)_n] = n \cdot M(C_{10}H_{18}O) \Rightarrow n = \frac{M[(C_{10}H_{18}O)_n]}{M(C_{10}H_{18}O)} = \frac{154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, $C_{10}H_{18}O$.

c) Un alcohol primario con un carbono asimétrico es: $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - (CH_2)_5 - CH_2OH$.

Resultado: a) y b) $C_{10}H_{18}O$.

CUESTIÓN 3.- Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Ajusta la reacción iónica y la reacción global.

c) Nombra los compuestos $K_2Cr_2O_7$, HCl , $CrCl_3$, y KCl .

Solución:

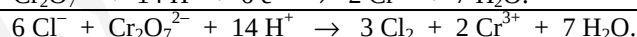
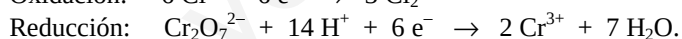
a) La especie oxidante es la que oxida a otra, en este caso el $K_2Cr_2O_7$ oxida al HCl a Cl_2 reduciéndose él a Cr^{3+} .

La especie reductora es la que reduce a otra, y en este supuesto es el HCl el que reduce al $K_2Cr_2O_7$ a Cr^{3+} oxidándose él a Cl_2 .

b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Los 14 H^+ corresponden a los moles de HCl , por lo que llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular resulta: $K_2Cr_2O_7 + 14 HCl \rightarrow 2 CrCl_3 + 3 Cl_2 + 2 KCl + 7 H_2O$.

c) $K_2Cr_2O_7$ dicromato de potasio; HCl cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico;

$CrCl_3$ tricloruro de cromo; KCl cloruro de potasio.