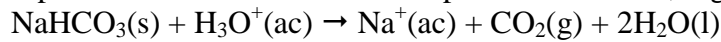


1 – (1,5 puntos) Si se derrama un ácido en la mesa o el suelo del laboratorio, se debe espolvorear bicarbonato de sodio para neutralizarlo, según la reacción:



a) Si se derraman 25,0 mL de una disolución 2,00 M de HCl ¿cuántos gramos de bicarbonato de sodio hemos de espolvorear para neutralizar todo el ácido?

b) ¿Qué volumen de una disolución de HCl del 35,0 % en masa y $d = 1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ se neutralizaría con esa cantidad de bicarbonato?

Masas atómicas: Na = 22,99; C = 12,01; O = 16,00; H = 1,01; Cl = 35,45.

a) $n(\text{HCl}) = 2,00 \text{ M} \times 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,0500 \text{ moles}$; $M(\text{NaHCO}_3) = 22,99 + 1,01 + 12,01 + 48 = 84,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = 0,0500$; $g(\text{NaHCO}_3) = 0,0500 \text{ moles} \times 84,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,2005 \text{ g} \approx 4,20 \text{ g}$

b) $g(\text{HCl})/\text{L} = 1180 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 35,0/100 = 413 \text{ g}(\text{HCl})/\text{L}$; $M(\text{HCl}) = 413 \text{ g}(\text{HCl}) \cdot \text{L}^{-1} / 36,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 11,3306 \text{ moles}(\text{Cl}) \cdot \text{L}^{-1}$; $V(\text{HCl}) = 0,0500 \text{ moles} / 11,3306 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 4,41 \text{ mL}$

2 – (1,5 puntos) El monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono en los catalizadores de los tubos de escape de los automóviles según la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$

a) Calcule ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25°C.

b) En condiciones estándar ¿en qué rango de temperaturas será espontánea esta reacción?

c) Estime el valor de K_p para dicha reacción a 25°C.

A 298 K: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{CO}(\text{g})) = 197,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 213,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 213,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 197,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - \frac{1}{2} 205,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -86,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; $\Delta G^\circ = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,08665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -257,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) En el equilibrio $\Delta G^\circ = 0$ y $T_{\text{eq}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (-0,08665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 3266 \text{ K}$. Será espontánea para $T < T_{\text{eq}}$, ya que el factor entálpico favorece la espontaneidad y el entrópico va en contra de la misma. Por tanto será espontánea a $T < 3266 \text{ K}$

c) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$; $-257.200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln K_p$; $\ln K_p = 103,8$; $K_p = 1,22 \cdot 10^{45}$.

3 – (1 punto) Para la reacción de primer orden: $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$,

$t_{1/2}(20^\circ\text{C}) = 22,5 \text{ h}$ y $t_{1/2}(40^\circ\text{C}) = 1,50 \text{ h}$

a) ¿Qué porcentaje de una muestra de $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ permanece sin descomponerse tras 3,50 h de reacción a 20°C y a 40°C?

b) ¿Cuál será el valor de la energía de activación de esta reacción en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

a) $t_{1/2} = \ln 2 / K$; $K(20^\circ\text{C}) = \ln 2 / 22,5 = 0,0308 \text{ h}^{-1}$; $K(40^\circ\text{C}) = \ln 2 / 1,5 = 0,462 \text{ h}^{-1}$

$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - kt$; $\ln([\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{N}_2\text{O}_5]_0) = -kt$; $[\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = e^{-kt}$;

a 20°C: $[\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,8978$; **89,8%**; a 40°C: $[\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,19849$; **19,9%**

b) $\ln(k_2/k_1) = -(E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1)$; $\ln(0,462/0,0308) = -(E_a/8,314)(1/313 - 1/293)$; **$E_a = 103 \text{ kJ}$**

4 – (1,5 puntos) Para la reacción: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$,

$K_p(127^\circ\text{C}) = 0,230$. Si en un recipiente de 2,50 L en el que hay una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua a 127°C con unas presiones parciales: $p(\text{CO}_2) = 2,10 \text{ atm}$ y $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,950 \text{ atm}$, se introducen 1,00 mol de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ y 1,00 mol de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$.

a) Cuando se haya alcanzado el equilibrio a esa temperatura, las presiones parciales de CO_2 y de H_2O ¿habrán aumentado, habrán disminuido o seguirán iguales?

b) Calcule las presiones parciales finales de ambos gases.

c) Si una vez alcanzado el equilibrio se reduce el volumen del recipiente, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de dióxido de carbono?

- a) $Q_p = p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2\text{O}) = 2,10 \times 0,950 = 1,995 > K_p$ Las presiones **disminuirán** ←
- b)
$$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- | | | | | | |
|----|-------|-------|----------|--|----------|
| i | 1 mol | 1 mol | | | |
| eq | | | 2,10 atm | | 0,95 atm |
| | | | 2,10-x | | 0,95-x |
- $K_p = p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2\text{O}) = (2,10-x) \cdot (0,95-x) = 0,230; \quad x = 0,776$
 $p(\text{CO}_2) = 1,324 \text{ atm}; \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 0,174 \text{ atm}$
- c) **Se reducirá**, ya que la reacción se desplazará hacia donde haya menor número de moles gaseosos ←

5 – (1 punto) Una aspirina contiene 500 mg de ácido acetilsalicílico ($K_a = 3,00 \cdot 10^{-4}$, peso molecular = 180). Si se disuelven dos aspirinas en agua hasta obtener 25,0 mL de disolución, ¿cuál será el valor del pH de la misma?

- a) $n(\text{HA})_0 = 1,000/180 = 0,00556 \text{ moles}; \quad [\text{HA}]_0 = 0,00556 / 0,0250 = 0,222 \text{ M};$
- | | | | | | | | | |
|----|---------|---|------------------|----------------------|----------------|---|-------------------------------|----------------------------|
| | HA | + | H ₂ O | \rightleftharpoons | A ⁻ | + | H ₃ O ⁺ | $K_a = 3,00 \cdot 10^{-4}$ |
| i | 0,222 | | | | | | | |
| eq | 0,222-x | | | | x | | x | |
- $K_a = 3,00 \cdot 10^{-4} = x^2 / 0,222-x; \quad x = \sqrt{0,222 \times 3,00 \cdot 10^{-4}} = 0,00816;$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00816 \text{ M}; \quad \text{pH} = 2,088$

6 – (1,5 puntos) Se prepara una disolución reguladora mezclando 300 mL de ácido propiónico, HC₃H₅O₂, 0,500M ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$) y 200 mL de propionato de potasio, KC₃H₅O₂, 0,400M. Suponiendo que los volúmenes son aditivos,

- a) ¿cuál es el pH de la disolución?
- b) Si a esta disolución se le añaden 0,030 moles de HCl, ¿Cuál es el pH resultante? Suponer que no hay cambio de volumen.
- a) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2] / [\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2];$
 $\text{pH} = 4,886 + \log(0,400 \times 0,200 \times 0,500 / 0,500 \times 0,300 \times 0,500) = 4,886 - 0,273 = 4,613 \approx \mathbf{4,61}$
- b) $\text{HCl}(\text{ac}) + \text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{K}^+(\text{ac}) + \text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2(\text{ac})$
- | | | | | |
|---|------|-----------|--|-----------|
| i | 0,03 | 0,08 | | 0,15 |
| f | - | 0,08-0,03 | | 0,15+0,03 |
- $\text{pH} = 4,886 + \log(0,05 \times 0,500 / 0,18 \times 0,500) = 4,886 - 0,556 = 4,330 \approx \mathbf{4,33}$

7 – (2,0 puntos) Para la célula voltaica: Sn(s)/Sn²⁺_(ac)(0,075M)//Pb²⁺_(ac)(0,600M)/Pb(s) a 298 K

- a) Escribir la reacción que tendría lugar en condiciones estándar y calcular el valor de E_{cel}^0 .
- b) ¿cuál será el valor inicial de E_{cel} ?
- c) Si se permite que la célula opere espontáneamente, ¿Cómo variará E_{cel} ?
- d) ¿cuál será el valor de E_{cel} cuando [Pb²⁺] haya disminuido hasta 0,500M?
- A 298 K: $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,137\text{V}; \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125\text{V}.$
- a)
$$\begin{aligned} \text{Sn}(\text{s}) &\rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- \\ \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + 2 \text{e}^- &\rightarrow \text{Pb}(\text{s}) \\ \hline \text{Sn}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} &\rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Pb}(\text{s}) \end{aligned}$$
 $E_{\text{cel}}^0 = -0,125 - (-0,137) = \mathbf{0,012\text{V}}$
- b) $E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - (0,0591/n) \cdot \log Q; \quad E_{\text{cel}} = 0,012 - (0,0591/2) \cdot \log([\text{Sn}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}]);$
 $E_{\text{cel}} = 0,012 - (0,0591/2) \cdot \log(0,075/0,600); \quad E_{\text{cel}} = 0,0387\text{V} = \mathbf{0,039\text{V}}$
- c) Al operar espontáneamente, disminuirá la [Pb²⁺] y aumentará la [Sn²⁺], con lo que aumentará Q y **disminuirá la E_{cel}** . $E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - (0,0591/n) \cdot \log Q$
- d) $E_{\text{cel}} = 0,012 - (0,0591/2) \cdot \log(0,175/0,500); \quad E_{\text{cel}} = 0,0255\text{V} = \mathbf{0,026\text{V}}$