

Examen prueba de Química NYD

1. Se mezclan adiabáticamente y a presión constante de 1 bar, 20 gramos de hielo a -5°C y 100 gramos de agua a 21°C .

Sabiendo que 1 mol de agua pesa 18 gramos, $\Delta H_{\text{fusión H}_2\text{O}} = 6,009 \text{ kJ mol}^{-1}$ y que a esa presión la capacidad calorífica del hielo es $37,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (de -5 a 0°C) y la del agua $75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (de 0 a 21°C), calcula:

- (a) Composición final del sistema.
(b) Variación de entalpía y de entropía del sistema.

Solución:

- (a) Composición final del sistema.

Suponemos que el hielo se funde y pasa a agua líquida:

$$Q_{\text{cedido}} = Q_{21}^T = -Q_{\text{absorbido}} = -(Q_{-5}^0 + Q_{\text{fusión}} + Q_0^T)$$

El calor de un cambio de fase es:

$$Q_{c.f.} = n \Delta H_{c.f.}$$

y para el cambio de temperatura en una misma fase:

$$Q = n \overline{C_P} (T_2 - T_1)$$

Planteando todas las ecuaciones simultáneamente se calcula la T final (necesariamente menor que 21°C) de la mezcla:

$$\frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (T - 21) \text{ K} = \frac{20 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} [37.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(0 - (-5)) \text{ K} + 6009 \text{ J} + 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(T - 0) \text{ K}]$$

Pero conviene ir paso a paso para no errar en la presunción de la situación final. Hacen falta 6886 Julios para que los 20 gramos del hielo se funda en agua y quede a 0°C :

$$\frac{20 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot [37.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(0 - (-5)) \text{ K} + 6009 \text{ J mol}^{-1}] = 6886 \text{ J}$$

Si 100 gramos de agua pasan de 21°C a 0°C se dispone de

$$\frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (21 - 0) \text{ K} = 8758 \text{ J}$$

así que hay $8758 \text{ J} - 6886 \text{ J} = 1899$ Julios para calentar 120 gramos de agua:

$$\frac{120 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T \text{ K} = 1899 \text{ J}$$

Luego la T final es 3.8°C .

(b) Variación de entalpía y de entropía del sistema.

ΔH a presión constante es el calor y en un proceso adiabático el intercambio de calor sistema alrededores es cero. También:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_{\text{cedido}} - Q_{\text{absorbido}} = 0$$

La variación de de entropía de un cambio de fase es:

$$\Delta S_{c.f.} = n \frac{\Delta H_{c.f.}}{T_{c.f.}}$$

y para el cambio de temperatura en una misma fase:

$$\Delta S = n \overline{C_P} \log_e \frac{T_2}{T_1}$$

Por otro lado:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \frac{20 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \left[37.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \log_e \frac{273.2 \text{ K}}{268.2 \text{ K}} + \frac{6009 \text{ J mol}^{-1}}{273.2 \text{ K}} + 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \log_e \frac{277.0 \text{ K}}{273.2 \text{ K}} \right]$$

$$\Delta S_2 = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \log_e \frac{277.0 \text{ K}}{294.2 \text{ K}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 26.37 \text{ J K}^{-1} - 25.20 \text{ J K}^{-1} = 1.17 \text{ J K}^{-1}$$

2. Calcula el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

(a) Disolución 0,1 M de H_2S .

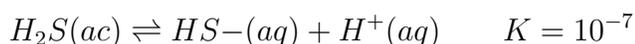
(b) Disolución 0,1 M de $NaHS$.

(c) Disolución 0,1 M de Na_2S

Datos: Para el ácido H_2S , $K_{a1} = 10^{-7}$; $K_{a2} = 10^{-13}$.

Solución:

(a) Para el H_2S tenemos el siguiente equilibrio:



En el equilibrio:

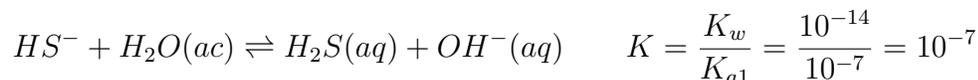
$$K = 10^{-7} = \frac{[HS^-]_e [H^+]_e}{[H_2S]} = \frac{x^2}{(0,1 - x)} \approx \frac{x^2}{0,1}$$

que da $x = 10^{-4}$, con lo que el pH = 4.

(b) Esta especie puede ceder o captar un protón, el primer equilibrio es:



y el segundo:

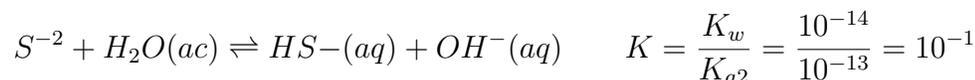


Atendiendo a la mayor constante de equilibrio HS^- se comporta como base, con lo que en el equilibrio:

$$K = 10^{-7} = \frac{[H_2S]_e [OH^-]_e}{[HS^-]} = \frac{x^2}{(0,1-x)} \approx \frac{x^2}{0,1}$$

que da $x = 10^{-4}$, con lo que el pH = 10,

(c) En este caso el S^{-2} se comporta como un base:



En el equilibrio:

$$K = 10^{-1} = \frac{[HS^-]_e [OH^-]_e}{[S^{-2}]} = \frac{x^2}{(0,1-x)}$$

que tras resolver la ecuación de segundo grado da $x = 6.18 \cdot 10^{-2} = [OH^-]$, que equivale a un pH = 12.8.

3. Se forma una celda voltaica a 25 ° C con dos semiceldas de disoluciones ácidas y condiciones estándar. Una de estas semiceldas contiene un electrodo de platino rodeado de iones permanganato MnO_4^- y Mn^{+2} (E_0 de la semirreacción de reducción de 1.51 V). La otra semicelda contiene un electrodo de platino rodeado de iones ClO_3^- y Cl_2 (E_0 de la semirreacción de reducción de 1.31 V).

(a) Describe la pila indicando las semireacciones de oxidación-reducción y la reacción total.

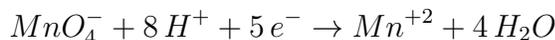
(b) Calcula E_{pila}^0

(c) Calcula K_{eq} y ΔG^0

(d) Calcula potencial de la pila si las especies iónicas, excepto el H^+ , están presentes en condiciones estándar y el pH es 0,5. Datos: $F=96500 \text{ C mol}^{-1}$. $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución:

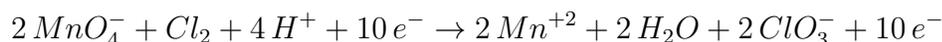
(a) La semireacción de reducción es la de potencial estándar mayor (cátodo):



y la de oxidación por tanto (ánodo):



La reacción total ajustada es:



La pila se describe como:



(b) El potencial de la pila es:

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 0,2 \text{ V}$$

(c) Tenemos:

$$\Delta G_0 = -E_0 n F = -0,2 \text{ V} \cdot 10 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = -193 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G_0}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{193000 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.2 \text{ K}} \right\} = 6.6710^{33}$$

(d) Usamos:

$$E_{\text{pila}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[Mn^{+2}][ClO_3^-]^2}{[MnO_4^-]^2 P_{Cl_2} [H^+]^4} = 0,2 \text{ V} - \frac{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.2 \text{ K}}{10 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} \log_e 10^2 = 0,188 \text{ V}$$

4. Se prepara una disolución disolviendo 7.5 g de un hidrocarburo saturado no ramificado (C_nH_{2n+2}) en 108.7 g de acetona y se observa que la disolución hierve a 57.13° C . Sabiendo que el punto de ebullición de la acetona pura es 55.95° C y $k_b(\text{acetona}) = 1.71^\circ \text{ C kg mol}^{-1}$, nombra y escribe la fórmula molecular desarrollada de dicho hidrocarburo.

Solución:

$$\Delta T = K_b \cdot m = (57.13 - 55.95)^\circ \text{ C} = 1.71^\circ \text{ C kg mol}^{-1} \frac{7.5 \text{ g Pm}}{0,1087 \text{ kg}}$$

despejando se obtiene:

$$\text{Pm} = 99.9875 \text{ g mol}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que el compuesto tiene de fórmula empírica C_nH_{2n+2} tenemos que:

$$\text{Pm} = 99.9875 \text{ g mol}^{-1} = [n \cdot 12.0107 + (2n + 2) \cdot 1.00794] \text{ g mol}^{-1}$$

encontramos que $n = 7$, con lo que es el heptano, con fórmula desarrollada:



5. A 25° C la reacción:



tiene $K_p = 0,148$.

- (a) Calcula K_c y las concentraciones en el equilibrio de ambos gases cuando se introducen 3.5 g de N_2O_4 en un recipiente cerrado de 2 L a 25° C .
- (b) Determina la variación de entropía estándar de la reacción.
- (c) ¿Qué efecto tendrá sobre el equilibrio una disminución de la temperatura? ¿Y un aumento de volumen? Razona las respuestas.

Datos: $R = 0,083 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución:

Como $P = c R T$ entonces:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{[NO_2]^2 (RT)^2}{[N_2O_4] (RT)} = K_c \cdot RT$$

con lo que $K_c = 5,98 \cdot 10^{-3}$.

Para calcular el equilibrio tendremos:

$$[N_2O_4]_0 = \frac{3,5/92 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1,902 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[N_2O_4]_e = 1,902 \cdot 10^{-2} \text{ M} - x$$

$$[NO_2]_e = 2x$$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{1,902 \cdot 10^{-2} - x}$$

resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene:

$$x = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

con lo que:

$$[N_2O_4]_e = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad m_{N_2O_4} = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[NO_2]_e = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad m_{NO_2} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Para calcular ΔS_0 se usa:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 + T \Delta S_0$$

con:

$$\Delta G = 0 = \Delta G_0 + RT \log_e K$$

la K es la constante termodinámica, por tanto $K = K_p$. De este modo:

$$\Delta G_0 = 4734 \text{ J mol}^{-1}$$

con lo que:

$$\Delta S_0 = 179 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Si disminuye la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda porque la reacción es endotérmica. Si el volumen aumenta el equilibrio se desplaza hacia la derecha los productos ocupan más que los reactivos.

6. 0,550 g de cierto ácido monoprótico de $k_a = 8,40 \cdot 10^{-4}$, se disuelven en agua hasta formar 100,0 mL de disolución. Cuando ésta se valora con NaOH(ac) 0,100 M, se consumen 62,4 mL de la disolución básica para alcanzar el punto de equivalencia.

- (a) Determina la concentración molar de dicho ácido y su masa molar.
(b) ¿Cuánto vale el pH del punto de equivalencia de la valoración?

- (c) De entre los dos indicadores siguientes: naranja de metilo ($pK_a = 3.5$) y fenolftaleína ($pK_a = 9.5$) ¿cuál debería emplearse en la valoración? ¿Por qué?

Solución:

En las valoraciones ácido base se tiene:

$$mol_A = mol_B \quad x \cdot 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ M} \cdot 62,4 \text{ mL}$$

con la molaridad del ácido $x = 0,0624 \text{ M}$. Así pues:

$$0,0624 \text{ M} = \frac{0,55 \text{ g/Pm}}{0,1 \text{ L}} \quad Pm_a = 88,141 \text{ g mol}^{-1}$$

Tras la valoración la concentración inicial de base conjugada $[A^-] = 0,0624 \text{ M}$ pasa a ser $[A^-] = 0,0386 \text{ M}$. La constante del proceso conjugado es:

$$K_{bc} = \frac{10^{-14}}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 1,19 \cdot 10^{-11}$$

La reacción de conjugación es:



con:

$$K_{bc} = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0,0386 - x}$$

con $x = [OH^-] = 6,78 \cdot 10^{-7}$ que da un pH de 7,84.

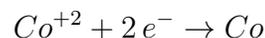
Para ese pH el indicador adecuado es la fenolftaleína, que varía un poco más tarde del punto de equivalencia.

7. Considera la célula voltaica formada por los electrodos $Cr^{+3} | Cr (E_0 = -0,74 \text{ V})$ y $Co^{+2} | Co (E_0 = -0,28 \text{ V})$ a 25° C , cuando la concentración de Cr^{+3} es $0,075 \text{ M}$ y la concentración de Co^{+2} es $0,040 \text{ M}$.
- (a) Indica cuál es el ánodo y cuál el cátodo, escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción total, así como el esquema de la pila.
- (b) Calcula E_0 , E , ΔG_0 y la constante de equilibrio de la reacción global que tiene lugar en la pila.
- (c) Tras dejar que la pila opere durante un cierto tiempo, la concentración de Co^{+2} se reduce a $0,020 \text{ M}$. ¿Cuál será la concentración de Cr^{+3} ? ¿Cuál será el nuevo valor de E ?

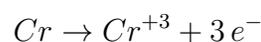
Datos: $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$. $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución:

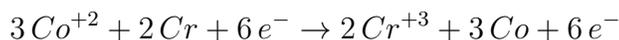
La semirreacción de reducción es la de potencial estándar mayor (cátodo):



y la de oxidación por tanto (ánodo):



La reacción total ajustada es:



La pila se describe como:



El potencial de la pila es:

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 0,46 \text{ V}$$

Tenemos:

$$\Delta G_0 = -E_0 n F = -0,46 \text{ V} \cdot 6 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = -266,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G_0}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{266340 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,2 \text{ K}} \right\} = 4,85 \cdot 10^{46}$$

Si $[\text{Cr}^{+3}] = 0.075 \text{ M}$ y $[\text{Co}^{+2}] = 0.04 \text{ M}$ tenemos:

$$E_{\text{pila}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \log_e Q = E_0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[\text{Cr}^{+3}]^2}{[\text{Co}^{+2}]^3}$$

que da

$$E_{\text{pila}} = 0,46 \text{ V} - \frac{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,2 \text{ K}}{6 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} \log_e \frac{0,075^2}{0,04^3} = 0,4557 \text{ V}$$

y entonces:

$$\Delta G = -E n F = -0,4557 \text{ V} \cdot 6 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = -263,86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Si $[\text{Co}^{+2}] = 0.02 \text{ M}$ entonces $[\text{Cr}^{+3}] = 0.08833 \text{ M}$ y tendremos:

$$E_{\text{pila}} = 0,46 \text{ V} - \frac{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,2 \text{ K}}{6 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} \log_e \frac{0,0883^2}{0,02^3} = 0,4305 \text{ V}$$

$$\Delta G = -E n F = -0,4305 \text{ V} \cdot 6 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = -249,29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8. Para la reacción $2 \text{ICl}(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{I}_2(g) + 2 \text{HCl}(g)$ se obtuvieron los siguientes datos cinéticos (mM=milimolar):

Experimento	$[\text{ICl}]_0$ (mM)	$[\text{H}_2]_0$ (mM)	v ($10^{-4} \text{ mM s}^{-1}$)
1	1.5	1.5	3.7
2	3.0	1.5	7.4
3	3.0	4.5	22.2
4	4.7	2.7	?

- Escribe la ecuación de velocidad para esta reacción.
- Determina el valor de la constante de velocidad.
- Calcula la velocidad que se obtendrá en el experimento 4.

Solución:

- (a) A simple vista se observa dependencia lineal de la velocidad con los reactivos. Propongo órdenes unidad para tener

$$v = k [ICl] [H_2]$$

Calculo k para cada experimento, obteniendo: $k_1 = 1.644 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.644 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_3 = 1.644 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$. Los valores idénticos de k por experimento indican que la solución propuesta es correcta.

(b) $k = 1.644 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$

- (c) Usando las concentraciones del cuarto experimento se llega a:

$$v_4 = 20,86 \cdot 10^{-4} \text{ mM s}^{-1}$$

9. La sal Pb Cl_2 tiene un producto de solubilidad $K_{ps} = 2.4 \cdot 10^{-12}$.

- (a) Calcula su solubilidad.

- (b) Se disuelven en agua 11.68 gramos de NaCl y 33.12 gramos de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hasta completar 1 litro de disolución. Calcula las concentraciones de las distintas especies iónicas en disolución.

Solución:

- (a)



$$\text{PbCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2}(aq) + 2 \text{Cl}^{-}(aq) \quad K = 2.4 \cdot 10^{-12} = [\text{Pb}^{+2}]_e [\text{Cl}^{-}]_e^2 = 4s^3$$

con lo que:

$$s = 8.43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- (b) Las masas moleculares de NaCl y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ son 58.44 y 331.2 gramos respectivamente así que la molaridad de ambas especies es 0,2 M y 0,1 M.

$$[\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ M}$$

Si tenemos $[\text{Pb}^{+2}] = 0,1 \text{ M}$ y $[\text{Cl}^{-}] = 0,2 \text{ M}$ entonces:

$$Q = [\text{Pb}^{+2}][\text{Cl}^{-}]^2 = 0,1 \cdot 0,2^2 = 4 \cdot 10^{-3} > K$$

Luego precipita la sal. Para llegar al equilibrio planteo primero formar la mayor cantidad de sal posible para calcular después la sal disuelta. Así pues, si precipita 0,1 moles de Pb Cl_2 y quedarían:

$$Q = [\text{Pb}^{+2}] \times [\text{Cl}^{-}]^2 = 0 \times 0 = 0 < K$$

y el desplazamiento entonces es como en el cálculo de la solubilidad del apartado anterior:

$$K = 2.4 \cdot 10^{-12} = [\text{Pb}^{+2}]_e \times [\text{Cl}^{-}]_e^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

que da $x = 8.43 \cdot 10^{-5}$ con lo que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{Pb}^{+2}] = 8.43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 1.69 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

10. La reacción de isomerización ciclopropano \rightarrow propeno tiene una cinética de primer orden. A 800 K la constante de velocidad es $2,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial de ciclopropano es 0,290 M, ¿ cuánto tiempo debe transcurrir para que quede el 1% del ciclopropano inicial?

Solución:

La expresión de la velocidad es:

$$v = -k [A] = -2,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} [A]$$

que integrada da:

$$\log_e \frac{[A]}{[A]_0} = -2,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} t$$

para que $[A]$ pase de 0,29 M a 0,0029 M el t necesario es:

$$\log_e \frac{0,0029 \text{ M}}{0,29 \text{ M}} = -2,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} t$$

$$t = 1681 \text{ s.}$$