

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 2.- Justifica si las siguientes afirmaciones, a cerca de una reacción para la que  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ ,  $\Delta G^\circ > 0$  a 25 °C, son verdaderas o falsas:**

- Es un equilibrio a dicha temperatura.
- Será espontánea a temperaturas mayores de 25 °C.

Solución:

a) Falsa. Si las variaciones de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs son mayores que cero, el proceso no es espontáneo, siéndolo el inverso. En efecto, para los valores dados, se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, a bajas temperaturas, es decir, al ser la expresión  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  y cumplirse que  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ , el valor de  $\Delta G > 0$ , cumpliéndose lo expuesto al principio de párrafo.

Si  $\Delta G = 0$  el proceso se encontraría en equilibrio, pero este no es el valor que se propone para la variación de energía libre de Gibbs.

b) Para temperaturas altas se invierte el valor absoluto expuesto en el párrafo anterior, es decir,  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$  y en este supuesto,  $\Delta G < 0$  y el proceso es espontáneo.

**PROBLEMA 1.- Un vinagre comercial tiene una riqueza del 5 % en masa de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , y una densidad  $d = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Calcula:**

- La molaridad de la disolución de ácido acético.
- El grado de ionización del ácido y el pH del vinagre.
- El volumen de  $\text{KOH}$  0,5 M necesario para neutralizar 20 mL de vinagre.

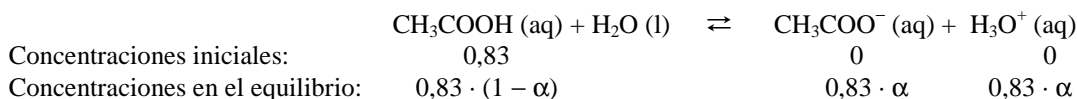
**DATOS:**  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Solución:

a) La molaridad de 1 L de disolución es:

$$1,00 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{5 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}} = 0,83 \text{ M}$$

b) Siendo  $\alpha$  el grado de disociación, tanto por uno de moles disociados, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son: (los moles coinciden con las concentraciones al ser 1 L).



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,83^2 \cdot \alpha^2}{0,83 \cdot (1 - \alpha)}$$
 y despreciando  $\alpha$  frente a 1 en el denominador,

resulta para  $\alpha$  el valor:  $\alpha = 0,00466 = 0,466 \%$ .

La concentración de iones oxonios es:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,83 \cdot 0,00466 = 0,00387 \text{ M}$ , siendo el pH del vinagre:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log$  de  $0,00387 = 2,41$ .

c) En los 20 mL de vinagre existen los moles de ácido acético:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = M \cdot V = 0,83 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,0166 \text{ moles}$ , y por ser la reacción de neutralización mol a mol, estos son los moles de base que hay que utilizar, los cuáles se encuentran en el

$$\text{volumen de base: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0166 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0332 \text{ L} = 33,2 \text{ mL}.$$

**Resultado: a) 0,83 M; b)  $\alpha = 0,466 \%$ ; pH = 2,41; c) V = 33,2 mL.**

**PROBLEMA 2.- Cuando se queman 0,436 g de un compuesto orgánico gaseoso que contiene C, H y O, se obtienen 0,958 g de  $\text{CO}_2$ , y 0,522 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcula:**

- La fórmula empírica del compuesto.

b) La fórmula molecular si la densidad de dicho compuesto gaseoso, medida en condiciones normales, es  $2,679 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

DATOS:  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) Los gramos de C, H y O que contiene los 0,436 g del compuesto que se quema son:

$$\text{Gramos de C} = 0,958 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 0,261 \text{ g};$$

$$\text{Gramos de H} = 0,522 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0,058 \text{ g};$$

y los gramos de oxígeno es la diferencia entre la masa de compuesto combustionado y la suma de las masas de C e H, es decir,  $\text{gramos O} = 0,436 \text{ g} - (0,261 \text{ g} + 0,058 \text{ g}) = 0,117 \text{ g}$ .

Los subíndices de cada elemento en la fórmula empírica es su número de moles.

$$\text{C: } 0,261 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,02175 \text{ moles}; \quad \text{H: } 0,058 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,058 \text{ moles};$$

$$\text{O: } 0,117 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,00731 \text{ moles}.$$

Como los subíndices han de ser números enteros, se dividen todos por el menor de ellos:

$$\text{O: } \frac{0,00731}{0,00731} = 1; \quad \text{H: } \frac{0,058}{0,00731} = 8; \quad \text{C: } \frac{0,02175}{0,00731} = 3, \text{ siendo la fórmula empírica del}$$

compuesto:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

b) Para determinar la fórmula molecular del compuesto hay que conocer su masa molar, para lo cual, se despeja de la siguiente ecuación de estado de los gases ideales, sustituir las variables conocidas por sus valores y se operar:

$$P \cdot M = d \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{d \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,679 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La masa molar de la fórmula empírica es:  $M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y de la relación entre las masas molares de las fórmulas empírica y molecular se obtiene ésta:

$$M[(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_n]}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})} = \frac{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1, \text{ por lo que la fórmula}$$

molecular coincide con la empírica, es decir,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

**Resultado: a)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ; b)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .**

## OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- La nitroglicerina,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , se descompone según la ecuación:**



a) **Calcula la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.**

b) **Calcula el calor desprendido cuando se descomponen 100 g de nitroglicerina.**

DATOS:  $\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = - 393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = - 241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:

$$M(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 227 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La entalpía de una reacción química se obtiene a partir de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

Recordando que las entalpías de los elementos químicos es cero, sustituyendo en la expresión anterior las variables conocidas por sus valores, despejando y operando:

$$-5700 \text{ kJ} = [12 \cdot (-393,5) + 10 \cdot (-241,8) - 4 \cdot \Delta H_f^{\circ} \text{ nitroglicerina}] \text{ kJ} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^{\circ} \text{ nitroglicerina} = \frac{[5700 + 12 \cdot (-393,5) + 10 \cdot (-241,8)] \text{ kJ}}{4} = -360 \text{ kJ}$$

b) Aplicando la relación estequiométrica que cumple el calor de reacción, 5.700 kJ-4 moles de  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$  a la masa que se va a descomponer de nitroglicerina, se desprende el calor:

$$100 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3}{227 \text{ g } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} \cdot \frac{-5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3} = -627,75 \text{ kJ}$$

**Resultado: a)  $\Delta H_f^{\circ} = -360 \text{ kJ}$ ; b)  $Q = -627,75 \text{ kJ}$ .**

**PROBLEMA 2.- Un recipiente cerrado de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha realizado el vacío, contiene 1,998 g de yodo sólido. Se calienta hasta 1.200 °C, temperatura a la que el yodo se encuentra en estado gaseoso y una vez establecido el equilibrio  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}$  la presión total es de 1,33 atm.**

- Calcula el grado de disociación del yodo molecular.
- Determina las constantes  $K_c$  y  $K_p$ .
- Justifica si el grado de disociación es dependiente o independiente de la concentración.

Solución:

$$M(\text{I}_2) = 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Los moles de yodo molecular que se introducen en el recipiente son:

$$1,998 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{254 \text{ g}} = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, siendo "x" los moles de yodo molecular los que se descomponen, son:

	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{I}$
Moles al inicio:	0,00787		0
Moles en el equilibrio:	$0,00787 - x$		$2 \cdot x$

Los moles totales en el equilibrio son:  $n_t = 0,00787 - x + 2 \cdot x = 0,00787 + x$ , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, sale para "x" el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,00787 + x = \frac{1,33 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.473 \text{ K}} = 0,011 \text{ de donde el}$$

valor de  $x = 0,011 - 0,00787 = 0,00313$  moles.

Dividiendo los moles de yodo molecular disociados entre los iniciales y multiplicando el cociente por 100, se obtiene el grado de disociación expresado en tanto por ciento:

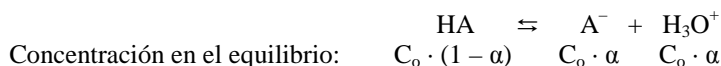
$$\alpha = \frac{0,00313}{0,00787} \cdot 100 = 39,77 \%$$

b) Los moles de cada una de las especies en el equilibrio son 0,00474 de  $\text{I}_2$  y 0,00626 de I, y por encontrarse en un recipiente de 1 L de capacidad, esos valores son también los de las concentraciones, que llevadas a la constante de equilibrio y operando sale el valor de  $K_a$ .

$$K_a = \frac{[\text{I}]}{[\text{I}_2]} = \frac{0,00626^2}{0,00474} = 8,27 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  es:  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , en donde  $\Delta n$  es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale:  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ , siendo el valor de  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = 8,27 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.473 \text{ K})^1 = 1 \text{ atm}$ .

c) Si en un equilibrio químico se representa por  $C_o$  la concentración inicial y por  $\alpha$  el grado de ionización, la concentración en el equilibrio de las distintas especies para un ácido débil, HA, es:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio  $K_c$ , despreciando en el denominador  $\alpha$  frente a 1 y despejando  $\alpha$ , se tiene:

$$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{C_o \cdot (1-\alpha)} = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C_o}}, \text{ de donde puede apreciarse que para}$$

un valor de  $K_c$ , el valor de  $\alpha$  depende del valor de la concentración, es decir, que si la concentración aumenta disminuye el grado de ionización, mientras que si la concentración disminuye aumenta el grado de ionización.

**PROBLEMA 3.- El óxido de calcio, CaO, reacciona con agua para dar hidróxido de calcio:**



- Determina la riqueza de un CaO que al disolverlo en 250 mL de agua origina una disolución de pH 13,6. Considera que el volumen no varía.
- Calcula el volumen de HNO<sub>3</sub> 0,25 M necesario para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
- Calcula el pH de una disolución obtenida al mezclar 25 mL de la disolución a) con 50 mL de HNO<sub>3</sub> 0,25 M.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (C) = 12 u; A<sub>r</sub> (H) = 1 u; A<sub>r</sub> (N) = 14 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; A<sub>r</sub> (Ca) = 40 u; A<sub>r</sub> (I) = 127 u; R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido de calcio es:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ , y si el pH de la disolución es 13,6, ello indica que el pOH es 0,4, siendo la concentración de iones hidróxidos en la disolución:  $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-0,4} = 0,398 \text{ M}$ .

Por tratarse de una base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada, siendo la concentración molar de la disolución la mitad de la de los hidróxidos, es decir,  $\frac{0,398}{2} = 0,2 \text{ M}$ .

Los moles de hidróxidos contenidos en el volumen de disolución son:

$n [\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$ , y por ser la estequiometría de la reacción de formación del hidróxido de calcio 1 a 1, estos son los moles de óxido de calcio de partida, y al no conocerse otra cantidad, no puede determinarse la riqueza de la muestra.

b) La ecuación de neutralización es:  $\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , en la que se observa que un mol de hidróxido se neutraliza con dos moles de ácido.

Luego, determinando los moles de hidróxido en los 25 mL de su disolución, se determinan los moles de ácido necesario y de ellos el volumen que se necesita de su disolución.

Moles de hidróxidos:  $n [\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$ , por lo que se necesitan  $0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ moles}$  de ácido para la neutralización, los cuáles se encuentran disueltos en

$$\text{el volumen: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL}.$$

c) Los moles de hidróxidos y de ácido que se mezclan son:

$$n [\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,005 \text{ moles};$$

$$n [\text{HNO}_3] = M \cdot V = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0125 \text{ moles}.$$

Pero la ionización acuosa del hidróxido de calcio produce 2 moles del ión hidróxido, OH<sup>-</sup>, por lo que, los moles de este ión en el seno de la disolución son  $0,005 \cdot 2 = 0,01 \text{ moles}$ . Luego, al ser mayor el número de moles de ácido que el de base en la mezcla final, ello indica que todos los iones hidróxidos se consumen y queda ácido libre, siendo la concentración de iones oxonios en la nueva disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,0125 - 0,01) \text{ moles}}{0,075 \text{ L}} = 0,033 \text{ M}, \text{ a la que corresponde el pH:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,033 = 1,48.$$

**Resultado: a) 0,05 moles; b) 40 mL; c) pH = 1,48.**