



DEPARTAMENTO DE  
FÍSICA E QUÍMICA

## Examen final

22/05/06

Nombre:

### Química 2º Bach.

Calificación: Problemas, Cuestiones, Práctica: 1 punto cada uno/a.

#### Problemas (Responde a **cuatro** de los siguientes problemas)

1. El pH de una disolución preparada con 28,8 g de ácido hipoyodoso (monoxoyodato(I) de hidrógeno) en 500 cm<sup>3</sup> de disolución es 5,7. Calcula la constante de basicidad de su base conjugada.
2. Calcula la energía media del enlace O–H.  
DATOS: Entalpía estándar de combustión del butano:  $\Delta H_c^0 = -2\,642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (el agua en estado gaseoso)  
Energías media de enlace: C–C: 346      C=O: 730      O=O: 487      C–H: 413 kJ·mol<sup>-1</sup>
3. A 1,00 dm<sup>3</sup> de disolución de nitrato de plata  $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  se le añade lentamente una disolución  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  de cloruro de sodio. Aparece un precipitado cuando se han añadido 1,8 cm<sup>3</sup>. Calcula el producto de solubilidad del precipitado que se ha formado.
4. Un recipiente cerrado de 5,0 dm<sup>3</sup> contiene 0,050 mol de metano, 0,010 mol de etano y 0,140 mol de oxígeno a la temperatura de 0 °C. Se hace saltar una chispa, produciéndose la combustión de los hidrocarburos. La temperatura es ahora de 150 °C. Calcula la composición en volumen de la mezcla tras la reacción.
5. Para la reacción exotérmica:  $\frac{1}{2} \text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{I}_2(g) \rightleftharpoons \text{HI}(g)$ , el valor de  $K_c$  a 1100 K es 5,00. A 227 °C se introducen en un recipiente de 3,00 dm<sup>3</sup>, 12,0 mol de yoduro de hidrógeno y se eleva la temperatura hasta 1 100 K. Calcula la concentración de yodo (g) en el equilibrio.
6. Se hace pasar la misma cantidad de electricidad a través de dos células electrolíticas separadas que contienen disoluciones de sulfato de cobre (II) [tetraoxosulfato(VI) de cobre(II)], y nitrato de plata [trioxonitrato(V) de plata], respectivamente. ¿Cuánta plata se deposita en una célula si en la otra se forman 3,18 g de cobre?

#### Cuestiones (Responde a **cuatro** de las siguientes cuestiones)

1. a) Deduce si el ión nitrato (ión trioxonitrato(V) ) puede oxidar al ión hierro(II)  
b) Dibuja y nombra los isómeros geométricos del  $\text{H}_2\text{NC}(\text{CN}) = \text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$
2. a) ¿Por qué existen 5 orbitales 3 d?  
b) ¿Cómo actúan los catalizadores positivos sobre la energía de activación?
3. a) Razona cuál de los dos iones isoelectrónicos, ión potasio e ión calcio, tiene mayor radio iónico.  
b) Indica razonadamente si, a la misma temperatura, el calor desprendido en la combustión del butano para dar agua líquida a presión constante es igual, mayor o menor que el calor desprendido a volumen constante.  
DATO:  $\Delta H_c^0 = -2\,881 \text{ kJ/mol}$
4. a) Indica qué pH (ácido, neutro o básico) existirá en el punto de equivalencia de las siguientes neutralizaciones: a.1) Ácido etanoico [ácido acético] con hidróxido de sodio, a.2) Ácido clorhídrico con amoníaco  
a.3) Trioxonitrato (V) de hidrógeno [ácido nítrico] con hidróxido sódico.  
b) Escribe la fórmula del metil-1-propanol y formula y nombra tres isómeros suyos: uno de posición, otro de cadena y otro de función.

5. a) Mediante calentamiento, ¿podemos hacer que una reacción no espontánea a 25 °C, sea espontánea a temperatura más alta?  
b) Nombra un aldehído que contenga un 66,7% de carbono y un 11,1% de hidrógeno.
6. a) Dada la reacción en fase gaseosa  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ ,  $\Delta H^0 = -182 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . ¿Cómo varía la constante de equilibrio y el rendimiento de la reacción al aumentar la temperatura?  
b) Define brevemente el concepto de disolución reguladora y elige entre los siguientes pares de sustancias, el o los que formarán una disolución reguladora: b.1) Ácido clorhídrico / hidróxido de sodio.  
b.2) Ácido cianhídrico / cianuro de potasio. b.3) Ácido nítrico / nitrato de amonio. b.4) Hidróxido de amonio / cloruro de amonio. Justifica brevemente la respuesta.

### Prácticas (Responde a dos de las siguientes prácticas)

1. Se disuelven 4,4 g de hidróxido de sodio al 90% en 100 g de agua a 16 °C. La temperatura de la disolución llega hasta 26,5°C. Calcula el valor de la entalpía molar de disolución.
2. Dibuja esquemáticamente un embudo Büchner y un matraz kitasato. Explica para qué sirve cada uno de ellos y en qué operación/es de laboratorio se usan.
3. ¿Cómo prepararías 100,0 mL de una disolución 0,667 M de ácido clorhídrico a partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g/cm<sup>3</sup> y 36,0% en peso de riqueza? Dibuja y nombra el material volumétrico utilizado.

**DATOS:** 1 atm = 760 mm Hg = 101 325 Pa.  $R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$   $1 F = 96 500 \text{ C}$

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  Constante iónica del agua,  $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$  Calor específico del agua = 4 180 J/kg·K  
 Potenciales de reducción:      ión nitrato/monóxido de nitrógeno       $E^0 = 0,96 \text{ V}$   
    ión hierro(III)/ión hierro(II)       $E^0 = 0,77 \text{ V}$   
    ión hierro(II)/hierro(s)       $E^0 = -0,44 \text{ V}$

# Soluciones

## Problemas

1. El pH de una disolución preparada con 28,8 g de ácido hipoyodoso (monoxoyodato(I) de hidrógeno) en 500 cm<sup>3</sup> de disolución es 5,7. Calcula la constante de basicidad de su base conjugada.

*Solución:*

*Datos:*

$$\begin{aligned} V : \text{volumen de disolución:} & \quad V = 500 \text{ cm}^3 = 0,500 \text{ dm}^3 D \\ m : \text{masa de soluto:} & \quad m(\text{HIO}) = 28,8 \text{ g} \\ & \quad \text{pH} = 5,7 \end{aligned}$$

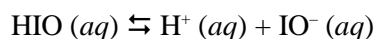
*Cálculos:*

$$M_{\text{mol}}(\text{HIO}) = 144 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{HIO}) = 28,8 \text{ g} / 144 \text{ g/mol} = 0,200 \text{ mol HIO}$$

$$[\text{HIO}] = 0,200 \text{ mol HIO} / 0,500 \text{ dm}^3 D = 0,400 \text{ M}$$

equilibrio de disociación:



Como el  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 5,7$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,7} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

<i>Concentraciones (mol/dm<sup>3</sup>)</i>	HIO	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup>	IO <sup>-</sup>
inicial	0,400		$\approx 0$	0
disocia	$2,0 \times 10^{-6}$		$2,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$
equilibrio	$0,400 - 2,0 \times 10^{-6} \approx 0,400$		$2,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$

*Más correcto sería incluir los protones que provienen de la disociación del agua.*

*Si el  $\text{pH} = 5,7$ , el  $\text{pOH} = 14,0 - 5,7 = 8,3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-9} \text{ M}$ .*

*La concentración de protones  $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$  procede en parte de HIO y en parte del agua. Como el equilibrio de ionización del agua es:  $\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}^+ (aq) + \text{OH}^- (aq)$ , la  $[\text{H}^+]_{\text{agua}}$  que procede del agua es la misma que la de  $\text{OH}^-$ :  $[\text{H}^+]_{\text{agua}} = [\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-9} \text{ M}$ , por lo que la  $[\text{H}^+]_{\text{HIO}}$  que procede del HIO será el resto:  $[\text{H}^+]_{\text{HIO}} = [\text{H}^+]_{\text{total}} - [\text{H}^+]_{\text{agua}} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M} - 5,0 \times 10^{-9} \text{ M} = 1,99 \times 10^{-6} \text{ M} \approx 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$*

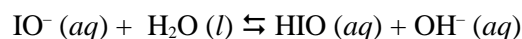
El grado de disociación es:

$$\alpha = n_{\text{disociados}} / n_{\text{iniciales}} = [\text{HIO}]_{\text{disociada}} / [\text{HIO}]_{\text{inicial}} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M} / 0,400 \text{ M} = 5,0 \times 10^{-6}$$

La constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{IO}^-]}{[\text{HIO}]} = \frac{2,0 \times 10^{-6} \cdot 2,0 \times 10^{-6}}{0,400} = 1,0 \times 10^{-11}$$

La base conjugada del ácido hipoyodoso es el el ión hipoyodito, cuyo equilibrio en agua es:



y la constante de basicidad:

$$K_b = \frac{[\text{HIO}][\text{OH}^-]}{[\text{IO}^-]}$$

Multiplicando ambas constantes:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{IO}^-]}{[\text{HIO}]} \cdot \frac{[\text{HIO}][\text{OH}^-]}{[\text{IO}^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

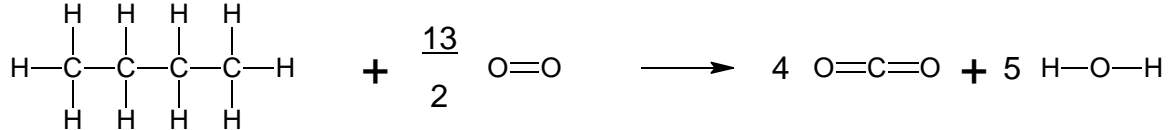
por lo que:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-11}} = 1,0 \times 10^{-3}$$

2. Calcula la energía media del enlace O–H.

DATOS: Entalpía estándar de combustión del butano:  $\Delta H_c^0 = -2\,642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (el agua en estado gaseoso) Energías media de enlace: C–C: 346    C=O: 730    O=O: 487    C–H: 413  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Los enlaces que se rompen y forman se ven en el diagrama siguiente:



Tomando como positiva la energía que hay que aportar para romper enlaces, y negativa la que se desprende cuando se forman, la variación de entalpía de combustión corresponde a

$$\Delta H_c^0 = 10 \cdot \Delta H^0 (\text{C-H}) + 3 \cdot \Delta H^0 (\text{C-C}) + 13/2 \cdot \Delta H^0 (\text{O=O}) - (4 \cdot 2 \cdot \Delta H^0 (\text{C=O}) + 5 \cdot 2 \cdot \Delta H^0 (\text{H-O}))$$

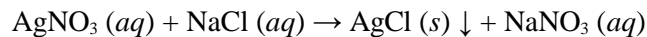
$$-2\,642 = 10 \cdot 413 + 3 \cdot 346 + 13 \cdot (487) / 2 - (8 \cdot 730 + 10 \Delta H^0 (\text{H-O}))$$

$$\Delta H^0 (\text{H-O}) = 514 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

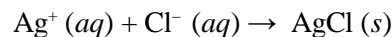
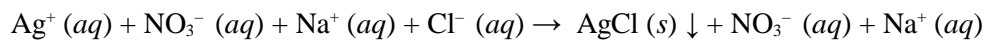
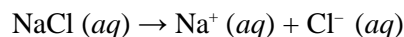
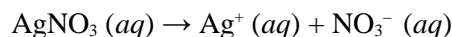
3. A  $1,00 \text{ dm}^3$  de disolución de nitrato de plata  $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  se le añade lentamente una disolución  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  de cloruro de sodio. Aparece un precipitado cuando se han añadido  $1,8 \text{ cm}^3$ . Calcula el producto de solubilidad del precipitado que se ha formado.

*Solución:*

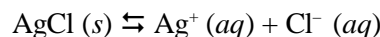
La reacción entre el nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  y el cloruro de sodio  $\text{NaCl}$  es:



que también se puede escribir en forma iónica ya que tanto el  $\text{AgNO}_3$  como el  $\text{NaCl}$  son sales solubles:



Se forma precipitado cuando las concentraciones de los iones del equilibrio de la sal poco soluble ( $\text{AgCl}$ ) es mayor o igual que el producto de solubilidad.



$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

Precipita cuando

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \geq K_s$$

Las cantidades de cada uno de los reactivos en el momento que empieza a precipitar son:

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3) = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol AgNO}_3 / \text{dm}^3 \cdot 1,00 \text{ dm}^3 = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol Ag}^+$$

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{NaCl}) = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol NaCl} / \text{dm}^3 \cdot 1,8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol Cl}^-$$

Suponiendo que los volúmenes son aditivos:

$$V_T = 1,00 \text{ dm}^3 + 1,8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,00 \text{ dm}^3$$

Las concentraciones de los iones en el momento que empieza a precipitar son:

$$[\text{Ag}^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol Ag}^+ / 1,00 \text{ dm}^3 D = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol Cl}^- / 1,00 \text{ dm}^3 D = 1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

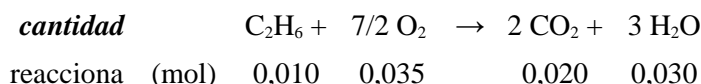
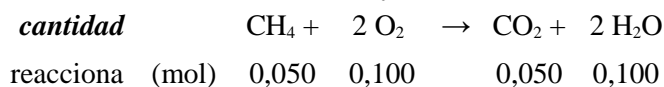
por lo que el producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,00 \times 10^{-4} \cdot 1,8 \times 10^{-6} = 1,8 \times 10^{-10}$$

4. Un recipiente cerrado de  $5,0 \text{ dm}^3$  contiene  $0,050 \text{ mol}$  de metano,  $0,010 \text{ mol}$  de etano y  $0,140 \text{ mol}$  de oxígeno a la temperatura de  $0^\circ \text{C}$ . Se hace saltar una chispa, produciéndose la combustión de los hidrocarburos. La temperatura es ahora de  $150^\circ \text{C}$ . Calcula la composición en volumen de la mezcla tras la reacción.

*Solución:*

Damos por hecho que hay oxígeno suficiente para reaccionar con los hidrocarburos. Las cantidades de oxígeno que reacciona con cada uno de los hidrocarburos y las de dióxido de carbono y agua obtenidas son:



Al final habrá de cada sustancia:

$$n(\text{CH}_4) = 0,05 \text{ mol inicial} - 0,05 \text{ mol reacciona} = 0$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,010 \text{ mol inicial} - 0,010 \text{ mol reacciona} = 0$$

$$n(\text{O}_2) = 0,140 \text{ mol inicial} - (0,100 + 0,035) \text{ mol reacciona} = 0,005 \text{ mol O}_2 \text{ final}$$

$$n(\text{CO}_2) = (0,050 + 0,020) \text{ mol formado} = 0,070 \text{ mol CO}_2 \text{ final}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (0,100 + 0,030) \text{ mol formado} = 0,130 \text{ mol H}_2\text{O final (a } 150^\circ \text{C el agua es gas)}$$

y en total:

$$n_T = 0,005 + 0,070 + 0,130 = 0,205 \text{ mol gas final}$$

La composición en volumen equivale a la fracción molar:

$$\%V(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) / n_T = 0,005 \text{ mol O}_2 / 0,205 \text{ mol} = 0,025 = 2,5 \% \text{ de O}_2 \text{ en volumen}$$

$$\%V(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) / n_T = 0,070 \text{ mol O}_2 / 0,205 \text{ mol} = 0,341 = 34,1 \% \text{ de CO}_2 \text{ en volumen}$$

$$\%V(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) / n_T = 0,130 \text{ mol O}_2 / 0,205 \text{ mol} = 0,634 = 63,4 \% \text{ de H}_2\text{O en volumen}$$

5. Para la reacción exotérmica:  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$ , el valor de  $K_c$  a  $1100 \text{ K}$  es  $5,00$ . A  $227^\circ \text{C}$  se introducen en un recipiente de  $3,00 \text{ dm}^3$ ,  $12,0 \text{ mol}$  de yoduro de hidrógeno y se eleva la temperatura hasta  $1100 \text{ K}$ . Calcula la concentración de yodo ( $\text{g}$ ) en el equilibrio.

*Solución:*

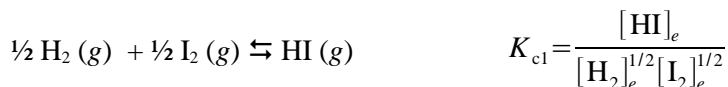
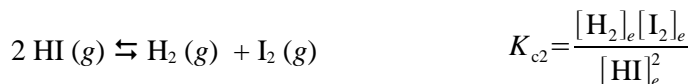
DATOS:

$$K_c = 5,00 \text{ a } T = 1100 \text{ K}$$

$$V = 3,00 \text{ dm}^3 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

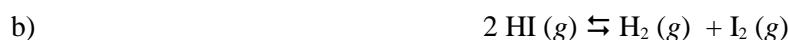
$$n(\text{HI}) = 12,0 \text{ mol HI}$$

$$T = 1100 \text{ K}$$



$$K_{c2} = K_{c1}^{-2} = 0,0400$$

$$K_{p2} = \frac{P(\text{H}_2)P(\text{I}_2)}{P^2(\text{HI})} = \frac{\frac{n(\text{H}_2)RT}{V} \cdot \frac{n(\text{I}_2)RT}{V}}{\left(\frac{n(\text{HI})RT}{V}\right)^2} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = K_{c2} = 0,0400$$



Se llama  $x$  a la cantidad de yodo (e hidrógeno) que se forma en el equilibrio.

<i>Cantidad</i>	2 HI	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Inicial (mol)	12,0		0	0
Reacciona (mol)	$2x$	$\rightarrow$	$x$	$x$
Equilibrio (mol)	$12,0 - 2x$		$x$	$x$

$$K_{c2} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{x}{3,00} \cdot \frac{x}{3,00}}{\left(\frac{12,0 - 2x}{3,00}\right)^2} = \frac{x^2}{(12,0 - 2x)^2}$$

$$\pm \sqrt{0,0400} = \frac{x}{(12,0 - 2x)}$$

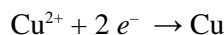
$x = 1,71$  mol de yodo (e hidrógeno) que se forma.

$$[\text{I}_2]_e = 1,71 \text{ mol I}_2 / 3,00 \text{ dm}^3 = 0,57 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

6. Se hace pasar la misma cantidad de electricidad a través de dos células electrolíticas separadas que contienen disoluciones de sulfato de cobre (II) [tetraoxosulfato(VI) de cobre(II)], y nitrato de plata [trioxo-nitrato(V) de plata], respectivamente. ¿Cuánta plata se deposita en una célula si en la otra se forman 3,18 g de cobre?

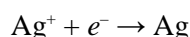
*Solución:*

La cantidad de electricidad que pasa, se deduce de la estequiometría de la reducción del ión cobre(II).

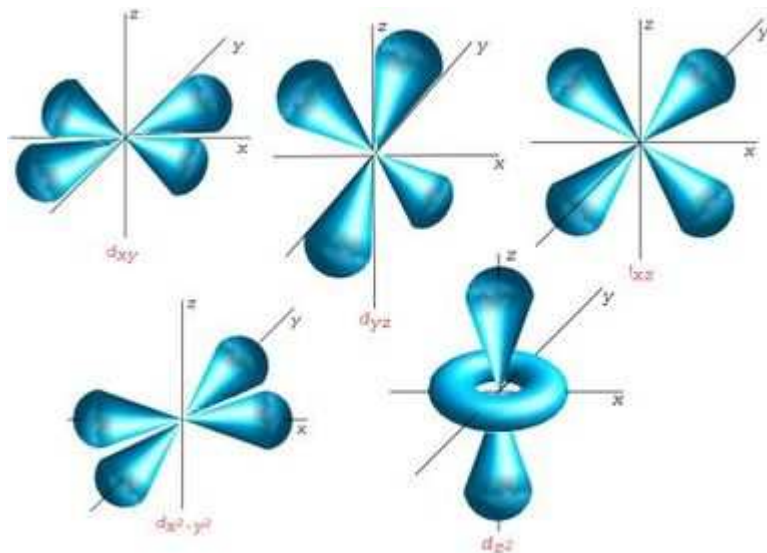


$$n(e) = 3,18 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}} = 0,100 \text{ mol } e^-$$

Y la masa de plata se calcula a partir de la estequiometría de la reducción del ión plata.



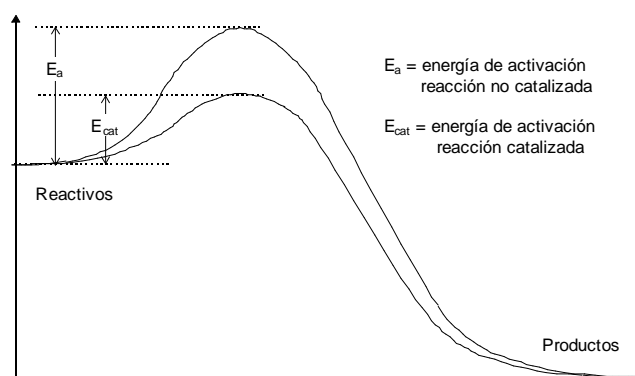




2. b) ¿Cómo actúan los catalizadores positivos sobre la energía de activación?

*Solución:*

Un catalizador disminuye la energía de activación cambiando el camino de la reacción. El resultado es una aceleración de la reacción.



3. a) Razona cuál de los dos iones isoelectrónicos, ión potasio e ión calcio, tiene mayor radio iónico.

*Solución:*

El radio iónico depende del radio atómico y de la carga del ion.

El radio atómico en un grupo aumenta al descender en el grupo, debido al aumento del número de niveles de energía.

El radio atómico en un período disminuye hacia la derecha, debido al aumento del número de carga nuclear en átomos con el mismo número de niveles de energía.

Un ion con carga positiva disminuye su radio cuánto mayor sea la carga, por la mayor importancia de las fuerzas de atracción núcleo-electrones sobre la repulsión interelectrónica, pues esta disminuye al haber menos electrones.

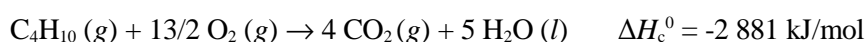
El ion  $K^+$  está en el mismo período que el ion  $Ca^{2+}$ , tiene una carga menor y su radio será mayor.

3. b) Indica razonadamente si, a la misma temperatura, el calor desprendido en la combustión del butano para dar agua líquida a presión constante es igual, mayor o menor que el calor desprendido a volumen constante.

DATO:  $\Delta H_c^0 = -2881 \text{ kJ/mol}$

*Solución:*

Ecuación termoquímica:





La entalpía  $H$  se define como la suma de la energía interna  $U$  y el producto de la presión  $P$  por el volumen  $V$ .

$$H = U + P V$$

De ahí que la variación de entalpía sea:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P V)$$

Si en la reacción no aparecen gases, las variaciones de volumen son despreciables y

$$\Delta H \approx \Delta U$$

Si aparecen gases y se supone comportamiento ideal:

$$P V = n R T$$

$$\Delta(P V) = \Delta(n_{\text{GAS}} R T)$$

Si la temperatura final del proceso se hace igual a la inicial:

$$\Delta(P V) = \Delta n_{\text{GAS}} R T$$

y

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{GAS}} R T$$

Según el primer principio de la Termodinámica, la variación de energía interna  $\Delta U$  de un sistema es la suma del calor  $Q$  y trabajo  $W$  intercambiados.

$$\Delta U = Q + W$$

En un proceso a presión exterior  $P_{\text{EXT}}$  constante, el trabajo realizado por el sistema es:

$$W = - P_{\text{EXT}} \Delta V$$

y, si el proceso es reversible y la presión interior es prácticamente igual a al exterior ( $P = P_{\text{EXT}}$ ), el calor intercambiado  $Q_P$  sería:

$$Q_P = \Delta U - W = \Delta U + P \Delta V = \Delta H$$

En un proceso isocórico (a volumen  $V$  constante), el trabajo realizado por el sistema es nulo.

$$W = 0$$

y el calor intercambiado  $Q_V$  sería:

$$Q_V = \Delta U - W = \Delta U$$

Por tanto, la relación entre el calor de reacción a volumen constante  $Q_V$  y la variación de entalpía  $\Delta H$  sería:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{GAS}} R T = \Delta H = Q_V + \Delta n_{\text{GAS}} R T$$

$$Q_V = \Delta H - \Delta n_{\text{GAS}} R T$$

En la reacción de combustión del butano, la variación de moles de gas es:

$$\Delta n_{\text{GAS}} = (4 + 0) - (1 + 13/2) = -3,5 \text{ mol gas / mol C}_4\text{H}_{10}$$

$$Q_V = \Delta H + 3,5 \cdot 8,31 \times 10^{-3} \cdot 298 = \Delta H + 8,7 \text{ (kJ/mol)}$$

Esta relación también se puede escribir:

$$Q_P = Q_V + \Delta n_{\text{GAS}} R T$$

$$Q_P = Q_V - 8,7 \text{ (kJ/mol)}$$

con lo que

$$Q_P < Q_V$$

pero al ser la reacción exotérmica, el calor desprendido a presión constante es mayor que el de volumen constante.

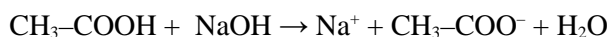
$$|Q_P| > |Q_V|$$

4. a) Indica qué pH (ácido, neutro o básico) existirá en el punto de equivalencia de las siguientes neutralizaciones: a.1) Ácido etanoico [ácido acético] con hidróxido de sodio, a.2) Ácido clorhídrico con amoníaco  
a.3) Trioxonitrato (V) de hidrógeno [ácido nítrico] con hidróxido sódico.

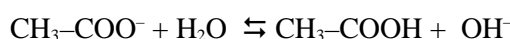
*Solución:*

El punto de equivalencia en una valoración ácido base corresponde al momento en el que todo el ácido ha reaccionado con la base. En ese punto, sólo existen los iones de la sal que forman, ya que todo el ácido y toda la base se han consumido y no sobra nada de ninguno de ellos.

La reacción entre el ácido etanoico ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) da:

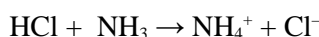


El ión etanoato es la base conjugada del ácido etanoico (débil), por lo que se comporta como una base relativamente fuerte frente al agua

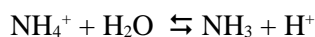


mientras que el ión sodio no reacciona. El pH será básico.

La reacción entre el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) da:

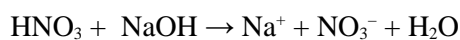


El ión cloruro es la base conjugada del ácido clorhídrico (fuerte), por lo que se comporta como una base débil frente al agua y no reacciona. En cambio, el ión amonio es el ácido conjugado del amoníaco (base débil), por lo que se comporta como un ácido relativamente fuerte frente al agua



El pH será ácido.

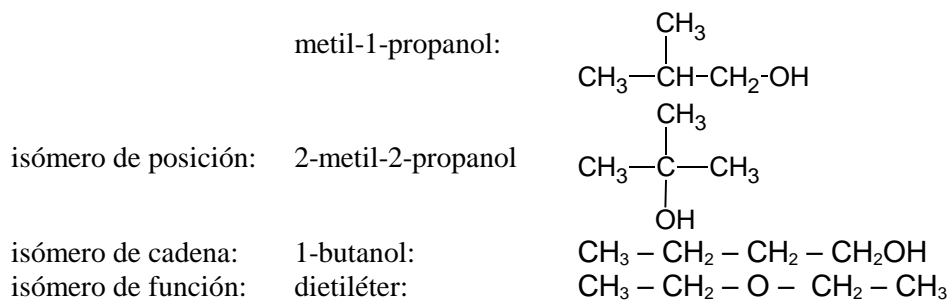
La reacción entre el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) da:



El ión nitrato es la base conjugada del ácido nítrico (fuerte), por lo que se comporta como una base débil frente al agua y no reacciona. Como ya vimos antes, el ión sodio tampoco reacciona con el agua. El pH será neutro.

4. b) Escribe la fórmula del metil-1-propanol y formula y nombra tres isómeros suyos: uno de posición, otro de cadena y otro de función.

*Solución:*



5. a) Mediante calentamiento, ¿podemos hacer que una reacción no espontánea a  $25^\circ\text{C}$ , sea espontánea a temperatura más alta?

*Solución:*

El criterio de espontaneidad de una reacción química viene dado por el signo de la entalpía libre o energía libre de Gibbs  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde  $\Delta H$  es la variación de entalpía del proceso y  $\Delta S$  la variación de entropía.

Un proceso es espontáneo si  $\Delta G < 0$ .

Hacemos un cuadro de las posibles combinaciones entre los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ .

$$\begin{array}{rcccl} \Delta G & = & \Delta H & - & T \Delta S \\ & & + & - & + \\ & & + & + & \text{depende de } T \\ & & - & + & - \\ & & - & - & \text{depende de } T \end{array}$$

El signo de  $\Delta G$  depende de la temperatura en dos casos.

Si la reacción es endotérmica ( $\Delta H > 0$ ), a temperaturas bajas, el segundo término apenas influye y  $\Delta G > 0$  que indica que el proceso no será espontáneo. Si la variación de entropía del proceso es positiva ( $\Delta S > 0$ ), y la temperatura lo suficientemente alta para que

$$T\Delta S > \Delta H$$

sería  $\Delta G < 0$  y el proceso sería espontáneo.

Para las reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ), a temperaturas bajas, el segundo término apenas influye y  $\Delta G < 0$  que indica que el proceso será espontáneo. Si la variación de entropía del proceso es negativa ( $\Delta S < 0$ ), y la temperatura lo suficientemente alta para que

$$|T\Delta S| > |\Delta H|$$

sería  $\Delta G > 0$  y el proceso dejaría de ser espontáneo.

En resumen, una reacción que no es espontánea a 25 °C podría ser espontánea a temperatura más alta si se cumplen estas condiciones:

1. la reacción debe ser endotérmica.  $\Delta H > 0$
2. la variación de entropía debe ser positiva.  $\Delta S > 0$
3. la temperatura a la que la reacción se vuelve espontánea debe ser mayor que la de equilibrio:

$$T > \Delta H / \Delta S$$

5. b) Nombra un aldehído que contenga un 66,7% de carbono y un 11,1% de hidrógeno.

*Solución:*

Para hallar la fórmula empírica, calculamos la relación en moles de átomos entre C, O e H. Tomando como base de cálculo 100 g de aldehído, habrá

$$100 \text{ g aldehído} - (66,7 \text{ g C} + 11,1 \text{ g H}) = 22,2 \text{ g O}$$

$$n(\text{C}) = 66,7 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 5,55 \text{ mol C}$$

$$n(\text{H}) = 11,1 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol H}}{1,01 \text{ g H}} = 11,0 \text{ mol H}$$

$$n(\text{O}) = 22,2 \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16,0 \text{ g O}} = 1,39 \text{ mol O}$$

La relación de moles de átomos es:

$$\frac{n(\text{C})}{n(\text{O})} = \frac{5,55 \text{ mol C}}{1,39 \text{ mol O}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol O}}$$

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{O})} = \frac{11,0 \text{ mol H}}{1,39 \text{ mol O}} = 7,92 \frac{\text{mol H}}{\text{mol O}} \approx 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol O}}$$

La fórmula empírica sería:



que puede ser la fórmula molecular de un aldehído:

butanal:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$

6. a) Dada la reacción en fase gaseosa  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ ,  $\Delta H^0 = -182 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . ¿Cómo varía la constante de equilibrio y el rendimiento de la reacción al aumentar la temperatura?

*Solución:*

La constante de equilibrio varía con la temperatura. En una reacción exotérmica, ( $\Delta H < 0$ ) la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, como se deduce de la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Si } T_2 > T_1 \quad \Rightarrow \quad 1/T_2 < 1/T_1 \quad \Rightarrow \quad (1/T_2 - 1/T_1) < 0$$

$$\text{Como } \Delta H < 0 \quad \Rightarrow \quad -\Delta H > 0 \quad \Rightarrow \quad -\Delta H / R (1/T_2 - 1/T_1) < 0$$

$$\text{Si } \ln (K_2 / K_1) < 0 \quad \Rightarrow \quad K_2 / K_1 < 1 \quad \Rightarrow \quad K_2 < K_1$$

De la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{N}_2]_e [\text{O}_2]_e}{[\text{NO}]_e^2}$$

se deduce que al disminuir la constante de equilibrio, la nueva situación de equilibrio tendrá mayor  $[\text{NO}]$  y menor  $[\text{O}_2]$  y  $[\text{N}_2]$ , es decir, el rendimiento disminuye.

- b) Define brevemente el concepto de disolución reguladora y elige entre los siguientes pares de sustancias, el o los que formarán una disolución reguladora: b.1) Ácido clorhídrico / cloruro de sodio. b.2) Ácido cianhídrico / cianuro de potasio. b.3) Ácido nítrico / nitrato de amonio. b.4) Hidróxido de amonio / cloruro de amonio. Justifica brevemente la respuesta.

*Solución:*

Una disolución reguladora es aquella en la que el pH se mantiene prácticamente constante frente a la adición de cantidades pequeñas de un ácido o una base.

Consta de una especie débil (un ácido o una base débil) y de la sal de su especie conjugada.

Elijo dos de las respuestas:

El ácido cianhídrico es un ácido débil y el cianuro de potasio es una sal de su base conjugada (ión cianuro)

El hidróxido de amonio es una base débil y el cloruro de amonio es una sal de su ácido conjugado (ión amonio).

Tanto el ácido nítrico como el clorhídrico son ácidos fuertes y no sirven para preparar disoluciones reguladoras.

## Prácticas (Responde a dos de las siguientes prácticas)

1. Se disuelven 4,4 g de hidróxido de sodio al 90% en 100 g de agua a 16 °C. La temperatura de la disolución llega hasta 26,5°C. Calcula el valor de la entalpía molar de disolución.

*Solución:*

### Procedimiento:

En una probeta de 100 cm<sup>3</sup>, se miden 100 cm<sup>3</sup> de agua y se vierten en un calorímetro. Se esperan unos minutos y se mide la temperatura con un termómetro (16 °C).

En una balanza granataria, se tara un vidrio de reloj, y, con una espátula, se echan lentejas de NaOH hasta que la balanza marque 4,4 g.

Rápidamente (para evitar la hidratación y carbonatación del NaOH) se echa el hidróxido de sodio en el calorímetro y se agita constantemente con una varilla, comprobando la temperatura. Se anota el valor cuando la temperatura se estabilice (26,5 °C)

Se vacía el calorímetro y se lava el material.

### Descripción del material:

Probeta de 100 cm<sup>3</sup> : Tubo de vidrio, con base, graduado en cm<sup>3</sup>.

Calorímetro: Vaso aislado (termo) con tapadera.

Termómetro (digital): Varilla metálica con pantalla digital.

Vidrio de reloj: Recipiente de vidrio con forma de casquete esférico.

Balanza (digital): Platillo con pantalla digital. (Sensibilidad 0,1 g)

Espátula: “cucharilla” metálica con un extremo aplanado en forma de espátula.

Varilla de vidrio: Cilindro macizo de vidrio de 2 ó 3 milímetros de diámetro.

### Cálculos:

Al ser el calorímetro un sistema aislado, el proceso es adiabático, y

$$Q \text{ (cedido en la disolución)} + Q_D \text{ (ganado por la disolución)} + Q_C \text{ (ganado por el calorímetro)} = 0$$

El calor  $Q_D$  ganado por la disolución es aproximadamente igual al ganado por el agua:

$$Q_D = m(\text{agua}) \cdot c_e(\text{agua}) \Delta t = 0,100 \text{ [kg]} \cdot 4 \text{ 180 [J/kg}\cdot\text{K]} \cdot (26,5 - 16) \text{ K} = 4,39 \times 10^3 \text{ J}$$

El calor  $Q_C$  ganado por el calorímetro se supone despreciable, porque no hay datos.

$$Q \text{ (cedido en la disolución)} = -4,39 \times 10^3 \text{ J}$$

La masa de NaOH puro que se ha disuelto es:

$$m = 4,4 \text{ g hidróxido} \frac{90 \text{ g NaOH}}{100 \text{ g hidróxido}} = 4,0 \text{ g NaOH puro}$$

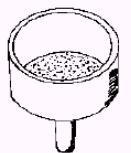
Como ocurre a presión constante,  $Q = Q_P = \Delta H$

$$\Delta H_d^0 = \frac{-4,39 \times 10^3 \text{ J}}{4,0 \text{ g NaOH}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = -44 \text{ kJ / mol NaOH}$$

2. Dibuja esquemáticamente un embudo Büchner y un matraz kitasato. Explica para qué sirve cada uno de ellos y en qué operación/es de laboratorio se usan.

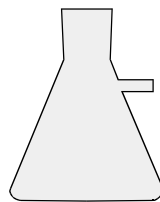
*Solución:*

Embudo Büchner



Matraz kitasato

Embudo Büchner: para filtrar



un precipitado y separarlo de la disolución. Debe llevar un

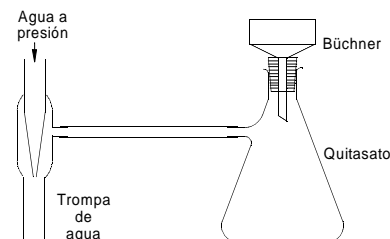
papel de filtro.

Matraz kitasato: Se acopla a un embudo Büchner, para la filtración a vacío. La conexión con la trompa de vacío se hace por el vástago lateral.

Matraz erlenmeyer: para contener disoluciones. Se usa en las valoraciones para poder agitar sin que se derrame líquido.

Matraz aforado: Para medida exacta de volúmenes de líquidos.

Se acoplan el embudo Büchner al matraz kitasato tal como se muestra en la figura, para la filtración a vacío, en la práctica de precipitación.



3. ¿Cómo prepararías 100,0 mL de una disolución 0,667 M de ácido clorhídrico a partir de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 g/cm<sup>3</sup> y 36,0% en peso de riqueza? Dibuja y nombra el material volumétrico utilizado.

*Solución:*

Cálculos: En 100,0 mL de disolución 0,667 M de HCl hay

$n(\text{HCl}) = 100,0 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \text{ mL} / \text{dm}^3 \cdot 0,667 \text{ mol HCl} / \text{dm}^3 D_F = 0,0667 \text{ mol HCl}$  en la disolución final

que deben estar contenidos en el volumen  $V$  de ácido clorhídrico comercial que hay que medir.

$$V = 0,0667 \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g } D_o}{36,0 \text{ g HCl}} \frac{1,00 \text{ cm}^3 D_o}{1,18 \text{ g } D_o} = 5,7 \text{ cm}^3 D_o$$

Como la concentración de la disolución es exacta se utiliza material de medida de precisión.

Procedimiento: Se miden 5,7 cm<sup>3</sup> de disolución de ácido clorhídrico comercial en una bureta de 25 cm<sup>3</sup> graduada en décimas.

Se vierten en un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup> que contenga ya una cierta cantidad de agua (aproximadamente la mitad) y se completa con agua hasta los la marca del aforo, procurando que el menisco del líquido esté enrasado con la línea de aforo y evitando errores de paralaje, colocando los ojos a la altura de la marca.

Material: Una bureta de 25 cm<sup>3</sup> graduada en 0,1 cm<sup>3</sup>. Un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>.

