

OPCIÓN DE EXAMEN N° 2

1. [2 PUNTOS] Explica qué tipo de fuerzas de atracción y/o enlace químico debe vencerse para llevar a cabo los siguientes procesos:

- Fundir bromuro de calcio, $\text{CaBr}_2(\text{s})$.
- Hervir agua, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- Evaporar oxígeno, $\text{O}_2(\text{l})$.
- Fundir cesio, $\text{Cs}(\text{s})$.

2. [2 PUNTOS] Sabiendo que la temperatura de ebullición de un líquido es la temperatura a la que el líquido puro y el gas puro se encuentran en equilibrio a 1 atm de presión, y la $\Delta G = 0$. Considera el siguiente proceso:



- Calcula ΔH° a 25 °C. y da una explicación relativa al signo obtenido.
- Calcula ΔS° y relacionalo con la variación del orden en el proceso.
- Calcula ΔG° e indica si el proceso es espontáneo a dicha temperatura.
- Determina la temperatura de ebullición del Br_2 , suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura.

DATOS: $\Delta H^\circ_f [\text{Br}_2(\text{g})] = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f [\text{Br}_2(\text{l})] = 0$;
 $S^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] = 245,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Br}_2(\text{l})] = 152,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3. [2 PUNTOS] Para la reacción en fase gaseosa ideal: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$ cuya ecuación cinética o de velocidad es $v = k \cdot [\text{A}]$, indica razonadamente como varía la velocidad de reacción:

- Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.
- Al variar las concentraciones de los reactivos, sin modificar el volumen del sistema.
- Al utilizar un catalizador y/o al aumentar la temperatura.
- Indica el orden total de la reacción.

4. [2 PUNTOS] El pH de una disolución de ácido acético, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, es 2,9. Calcula:

- La concentración de ácido acético en la disolución.
- El grado de disociación del ácido acético en dicha disolución.
- Razona como varía el pH si se adiciona acetato sódico a la disolución.
- Determina el valor de la K_b de su base conjugada.

DATO: $k_a(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5. [2 PUNTOS] El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11}$).

- Formula el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escribe la expresión para K_{ps} .
 - Calcula la solubilidad del hidróxido en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico.
 - Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio.
-

1.- (2 p) Explica qué tipo de fuerzas de atracción y/o enlace químico debe vencerse para llevar a cabo los siguientes procesos:

- a) Fundir bromuro de calcio, $\text{CaBr}_2(\text{s})$.

El bromuro de calcio es un sólido iónico. Para fundirlo hay que romper los enlaces iónicos entre los iones Br^- y Ca^{+2} de la red cristalina iónica.

- b) Hervir agua, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

El agua es una sustancia covalente molecular polar. Para hervir agua es necesario romper las fuerzas intermoleculares, que en este caso son fuerzas de Van der Waals y enlace de hidrógeno (el enlace O-H es muy polar y permite la formación de enlaces de hidrógeno).

- c) Evaporar oxígeno, $\text{O}_2(\text{l})$.

El oxígeno molecular es una sustancia covalente molecular apolar. Para evaporarlo es necesario romper las fuerzas intermoleculares, que en este caso son fuerzas de dispersión (fuerzas de London) entre dipolos instantáneos e inducidos.

- d) Fundir cesio, $\text{Cs}(\text{s})$.

El cesio es un metal, para fundirlo es necesario romper el enlace metálico presente en su red metálica.

2.- (2 p) Sabiendo que la temperatura de ebullición de un líquido es la temperatura a la que el líquido puro y el gas puro se encuentran en equilibrio a 1 atm de presión, y la $\Delta G = 0$. Considera el siguiente proceso: $\text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] = 30,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{Br}_2(\text{l})] = 0$;
 $S^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] = 245,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Br}_2(\text{l})] = 152,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- a) Calcula ΔH° a 25°C y da una explicación relativa al signo obtenido.

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p \cdot (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (\Delta H_f^\circ)_r = (\Delta H_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{l})} = 30,91 - 0 = \mathbf{30,91 \text{ kJ}}$$

La vaporización del bromo líquido es un proceso endotérmico, requiriéndose absorber 30,91 kJ de energía por cada mol de bromo líquido.

- b) Calcula ΔS° y relacionalo con la variación del orden en el proceso.

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot (S_f^\circ)_p - \sum n_r \cdot (S_f^\circ)_r = (S_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{g})} - (S_f^\circ)_{\text{Br}_2(\text{l})} = 245,4 - 152,2 = \mathbf{93,2 \text{ J/K}}$$

La vaporización del bromo líquido produce un aumento de la entropía del sistema. Este aumento de entropía está ligado a un aumento del "desorden" del sistema, ya que el estado gaseoso es más desordenado que el estado líquido.

- c) Calcula ΔG° e indica si el proceso es espontáneo a dicha temperatura.

Un proceso químico es espontáneo cuando disminuye la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Comprobación de la espontaneidad en condiciones estándar (298 K):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 30,91 - [298 \cdot (93,2 \cdot 10^{-3})] = 3,14 \text{ kJ} > 0 \Rightarrow \mathbf{\text{Reacción no espontánea a } 298 \text{ K}}$$

- d) Determina la temperatura de ebullición del Br₂, suponiendo que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura

$$\text{Temperatura de ebullición} \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,91}{93,2 \cdot 10^{-3}} = 331,6 \text{ K} = 58,6^\circ \text{C}$$

3.- (2 p) Para la reacción en fase gaseosa ideal: $A + B \rightarrow C + D$ cuya ecuación cinética o de velocidad es $v = k \cdot [A]$, indica razonadamente como varía la velocidad de reacción:

- a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.

Al disminuir el volumen a la mitad la concentración de A se duplica, duplicándose también la velocidad de reacción.

- b) Al variar las concentraciones de los reactivos, sin modificar el volumen del sistema.

Si la concentración de A aumenta, aumenta la velocidad de reacción y si la concentración de A disminuye, disminuye la velocidad de reacción.

- c) Al utilizar un catalizador y/o al aumentar la temperatura.

La adición de un catalizador aumenta la velocidad de reacción al permitir un nuevo mecanismo de reacción con una menor energía de activación.

Un aumento de temperatura, por lo general, produce un aumento de la velocidad de reacción. El aumento de la temperatura implica un aumento de la constante específica de velocidad, como expresa la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

- d) Indica el orden total de la reacción.

La ecuación diferencial de velocidad de una reacción química es del tipo:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots$$

Cada uno de los exponentes (α , β , etc.) indica el orden de reacción respecto al reactivo (orden parcial de reacción) y la suma de todos los exponentes determina el orden total de reacción.

Por lo tanto **el orden total de esta reacción es 1.**

4.- (2 p) El pH de una disolución de ácido acético, CH₃ - COOH, es 2,9. Calcula:

DATO: $K_a(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- a) La concentración de ácido acético en la disolución.

	CH ₃ -COOH (ac)	+	H ₂ O (l)	\rightleftharpoons	CH ₃ -COO ⁻ (ac)	+	H ₃ O ⁺ (ac)
Conc. Inicial (mol/L)	c				--		--
Reacción (mol/L)	-x				x		x
Conc. Equilibrio (mol/L)	c - x				x		x

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x \Rightarrow x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[x] \cdot [x]}{[c - x]} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{c - 1,26 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow c = 0,09 \text{ mol/L}$$

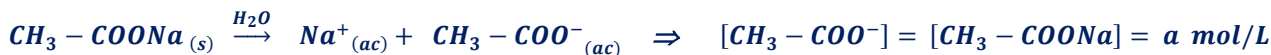
- b) El grado de disociación del ácido acético en dicha disolución.

$$\alpha = \left(\frac{x}{c}\right) \cdot 100 = \left(\frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,09}\right) \cdot 100 = 1,4 \%$$

c) Razona como varia el pH si se adiciona acetato sódico a la disolución.

Al añadir acetato de sodio se forma una disolución reguladora.

El acetato de sodio se disocia completamente en el agua:



	$CH_3 - COOH \text{ (ac)}$	+	$H_2O \text{ (l)}$	\rightleftharpoons	$CH_3 - COO^- \text{ (ac)}$	+	$H_3O^+ \text{ (ac)}$
Conc. Inicial (mol/L)	c				a		--
Reacción (mol/L)	-x				x		x
Conc. Equilibrio (mol/L)	$c - x \cong c$				$a + x \cong a$		x

$$K_a = \frac{[CH_3 - COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3 - COOH]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3 - COOH]}{[CH_3 - COO^-]} = K_a \cdot \frac{c}{a}$$

Al añadir la sal se produce una disminución de la concentración de protones, ya que según el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (el ácido se disocia menos) y por consiguiente se produce un aumento de pH.

d) Determina el valor de la K_b de su base conjugada.

En un par ácido-base conjugado se cumple:

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_{CH_3 - COO^-} = \frac{K_w}{K_{CH_3 - COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

5.- (2 p) El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11}$).

a) Formula el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escribe la expresión para K_{ps} .



b) Calcula la solubilidad del hidróxido en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

	$Mg(OH)_2 \text{ (s)}$	\rightleftharpoons	$Mg^{+2} \text{ (ac)}$	+	$2 OH^- \text{ (ac)}$
Conc. Inicial (mol/L)	a		--		--
Reacción (mol/L)	-s		s		2s
Conc. Equilibrio (mol/L)	$a - s$		s		2s

$$K_{ps} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

c) Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico.

La solubilidad aumenta, ya que los iones H^+ procedentes de la disociación del ácido clorhídrico reaccionan con los iones hidróxido (reacción ácido-base) formándose agua. La disminución de la concentración de los iones hidróxido hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

d) Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio.

La solubilidad disminuye, ya que se produce un aumento de la concentración de iones magnesio (Mg^{+2}) que provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).