

Unidad 1 – Introducción a la Química y la Experimentación

(Al pie de página encontrarás datos numéricos y fórmulas que podés utilizar si te resultan de utilidad).

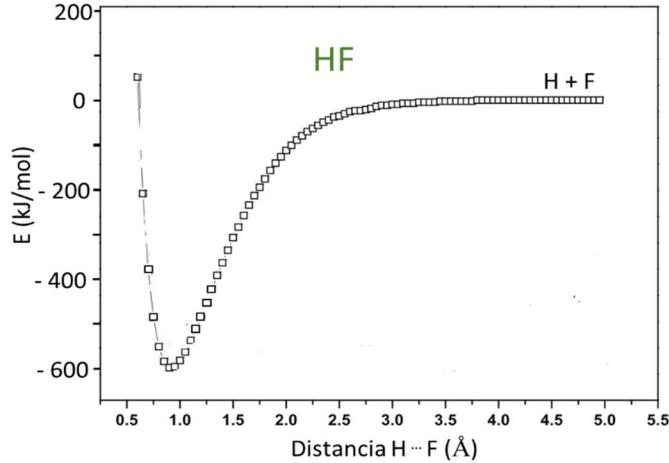
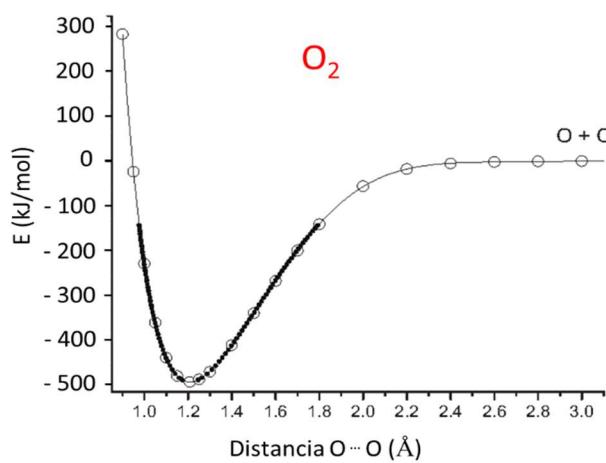
Problema 1:

A 25°C, el potasio reacciona con flúor en forma completa según: $2 \text{ K (s)} + \text{F}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ KF (s)}$

3 moles de potasio se ponen en contacto con 24,4 L de flúor (medidos a 25°C y 1 atm). ¿Cuántos moles de fluoruro de potasio se formarán?

Problema 2:

Las figuras siguientes presentan las curvas de energía potencial para un par de átomos de oxígeno y para el sistema H···F.



En base a esos gráficos, respondé las 2 preguntas que se formulan a continuación. Justificá en pocos renglones cada respuesta.

a) Estimá la distancia de enlace y la energía de disociación de O₂ y de HF.

b) Indicá si alguna de estas dos especies puede disociarse a temperatura ambiente.

Problema 3:

Se tienen dos muestras a la misma temperatura: un mol de O₂ (g) en un recipiente y un mol de Br₂ (g) en otro recipiente. Señalá cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones es/son verdadera/s. Justificá brevemente tu respuesta.

a) La energía cinética media en la muestra de Br₂ es mayor a la energía cinética media en la de O₂.

b) La velocidad media en la muestra de Br₂ será menor que en la de O₂.

Algunas fórmulas y algunos datos

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M_r} = \frac{3k_B T}{m} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \mathcal{E}c = \frac{1}{2} mv^2 \quad PV = nRT$$

$$R = 0,0821 \text{ L atm/K mol} = 0,0831 \text{ L bar/K mol} = 8,31 \text{ J/K mol} \quad 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

Temp. (°C)	RT (kJ/mol)
0	2,27
25	2,45
50	2,68
100	3,10
300	4,76

Tabla periódica de los elementos
Bloques de configuración electrónica

Notas

- 1 kJ/mol = 96,485 eV
- Los bloques tienen un estado de oxidación implícito cero
- La tabla muestra la oxidación de los elementos 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones
- Los bloques tienen una oxidación de los elementos 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son predicciones



Attribution: 2012rc (User: 2012rc) / CC BY-SA (User: 2012rc) / Spanish (User: 2012rc) by ThePhotographer (User: ThePhotographer) / This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported License (User: ThePhotographer) / Original file: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Periodic_table_large-es.svg

Tema B

Unidad 1 (TB)



- Agregó 3 mol de K(s) y 24,4 L de F₂(g)
- Aplico gases ideales:

$$P \cdot V = nRT$$

$\rightarrow 25 + 273 = 298 \text{ K}$

$\downarrow \quad \downarrow$

$1 \text{ atm} \quad 0,082 \frac{\text{Latm}}{\text{mol K}}$

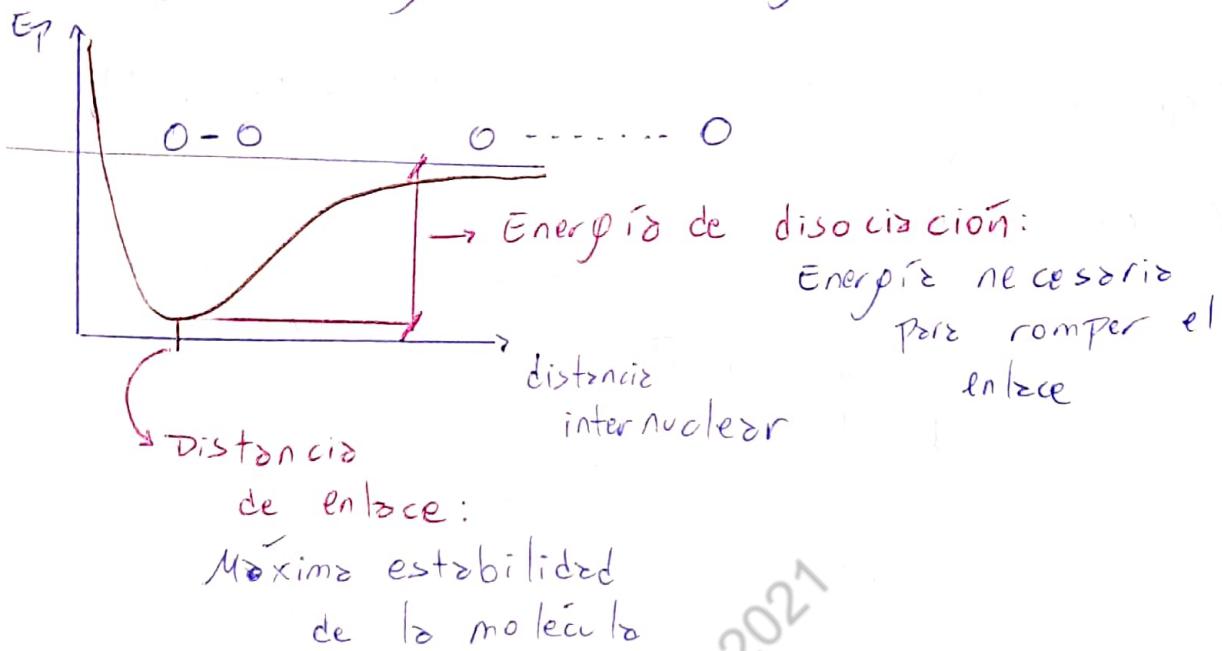
$24,4 \text{ L}$

$$\Rightarrow n_{F_2} = 1 \text{ mol}$$

- Según la estequiometría de la reacción, 1 mol de F₂ reacciona con Z moles de K. En este caso, el reactivo limitante es el F₂, este reacciona completamente con Z mol de K, formando Z mol de KF(s), y "sobrando" 1 mol de K sin reaccionar.

Unidad 1 (TB)

2) a- Si dibujo el diagrama de energía Potencial:



Para O_2 : Distancia enlace $\approx 1,2 \text{ \AA}$

Energía de disociación $\approx 500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Para HF: Distancia de enlace $\approx 0,8 \text{ \AA}$

Energía de disociación $\approx 600 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

b- Uso la energía térmica T_{RT} como parámetro para ver estabilidad de la molécula:

$T_{RT} > E_{\text{disociación}} \rightarrow$ Se disocia a esa T

$T_{RT} < E_{\text{disociación}} \rightarrow$ Es estable a esa T

• Puedo calcular $T_{RT} = 2,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow$ Ambas especies O_2 y HF son estables

• También puedo ver en tabla al pie el valor de T_{RT} a 25°C .

Unidad 1 (TB)

3) a- Falso. La energía cinética media solo depende de la temperatura del sistema gaseoso. Ambos recipientes se encuentran en la misma temperatura y, por lo tanto, tienen igual E cinética.

b- Verdadero. Como la energía cinética media es igual en ambos recipientes y este depende de la masa y la velocidad cuadrática media $\Rightarrow \langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$.

Entonces la molécula de mayor peso tendrá la velocidad medida más baja. Como $M_{Br_2} > M_{O_2}$, entonces la velocidad medida más baja será la del Br_2 .

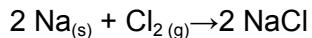
Alternativamente, se puede observar que la velocidad medida disminuye con el M_r viendo la ecuación:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}$$

Tema A (sin consignas)

Unidad 1

Problema 1



$$n_{\text{Na}} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = PV/RT = \frac{1 \text{ atm} \cdot 48,8 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K} - 1 \text{ mol} \cdot 298 \text{ K}} = 2 \text{ mol}$$

Cada 2 mol de Na, reacciona 1 mol de Cl₂ ⇒ Na es el reactivo limitante

Por cada mol de Na que reacciona se obtiene 1 mol de NaCl.

Entonces **se forma 1 mol de NaCl**.

Problema 2

a) Puedo estimar la distancia de enlace como la distancia entre 2 átomos en el mínimo de la Energía potencial de unión (Situación donde los dos átomos están unidos por un enlace).

Entonces: D_{o-o}=1,2 Å y D_{I-I}=3 Å

La energía de disociación es la energía de: X₂{}_(g) → 2X_(g)

En el gráfico, la Energía de los átomos enlazados es la Energía en el pozo potencial, y la de los átomos disociados es la Energía de los átomos infinitamente separados (Que definimos como el 0).

Entonces: E_{o2}=500 kJ/mol y E_{I2}=150 kJ/mol

b) A T_{amb}=25°C RT=2,45 kJ/mol

Tanto para el I₂ como el O₂ tienen E_{dis}>>RT a Temperatura ambiente. Podemos decir que a esta temperatura, la energía térmica que tienen disponibles las moléculas no es suficiente como para romper los enlaces.

Problema 3

- Verdadero.** La energía cinética media de un gas depende solo de la temperatura a la que se encuentre. Como ambas muestras están a la misma Temperatura, la energía cinética media en ambas es igual.
- Falso.** Como ambos gases tienen igual Energía Cinética, el H₂, por ser más liviano que el N₂, tiene mayor velocidad molecular media.

Unidad 2 – Estructura electrónica de átomos y moléculas**Ejercicio 1)**

Teniendo en cuenta las interacciones núcleo-electrón y conceptos asociados, explicá en aproximadamente 5 a 10 renglones por qué la energía de ionización del flúor es mayor que la del litio.

Ejercicio 2)

- Escribí la estructura de Lewis del fluoruro de carbonilo (F_2CO).
- Predecí su geometría molecular, justificando muy brevemente tu respuesta.
- Indicá la hibridación del átomo central, justificando muy brevemente tu respuesta.
- Identificá cada enlace como σ o π , y detallá cuáles orbitales atómicos están involucrados en c/u de esos enlaces. Si hubieras planteado varias estructuras de resonancia, hacé este análisis sólo para una de ellas.

Ejercicio 3)

Uno de los diagramas de OM cualitativos representados en la figura corresponde al óxido nítrico (NO); el otro, al cianuro (CN^-). Respondé las siguientes preguntas, justificando brevemente (aprox. 5 renglones) cada respuesta.

- ¿cuál de los dos diagramas corresponde a CN^- ?
- Predecí cuál de estas dos especies moleculares tendrá mayor energía de disociación
- ¿alguna de estas dos especies es paramagnética?

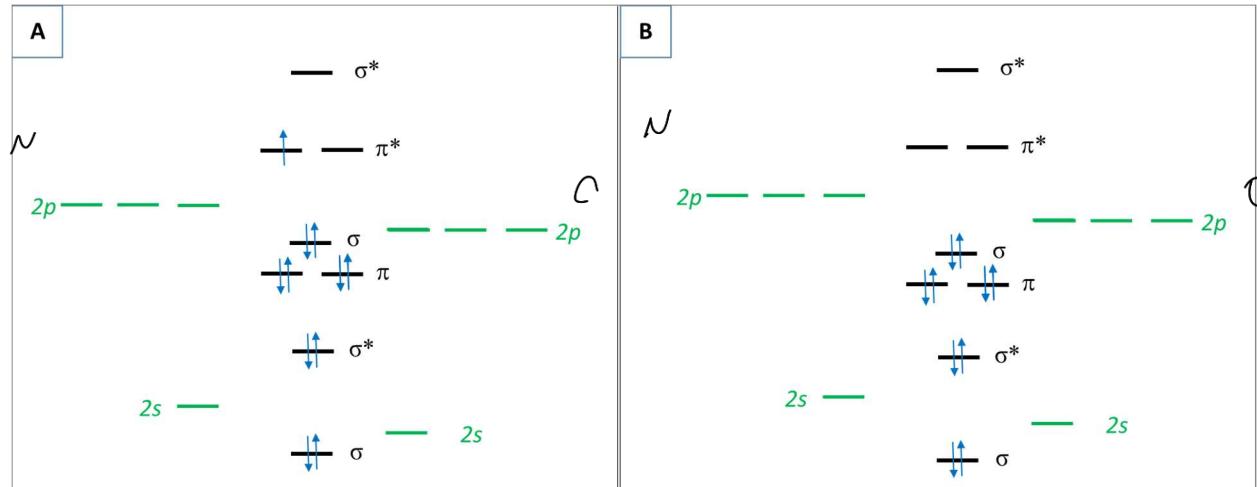


Tabla periódica de los elementos

grado 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	Be	C	N	O	F	Ne	Ar	Cl	S	Se	Br	Kr	Ar	Cl	S	Cl	Ar
Li	Na	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Mg	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Zr	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	I	Xe	
Ca	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	I	Xe	
Fr	Ra	Ra	Ra	Rf	Dy	Sg	Bh	Hs	Mt	Rg	Cn	Nh	Fl	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ra	Ra	Rf	Dy	Sg	Bh	Hs	Mt	Rg	Cn	Nh	Fl	Po	At	Rn	

Bloques de configuración electrónica

Notas:

- 1 ligado = 96 485 eV
- Los elementos tienen un estado de oxidación implícito cero
- Los estados de oxidación de los elementos 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 no se indican
- Las configuraciones eléctricas de los elementos 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117 y 118 son provisionales

Attribution 2012rc
Edit (Translation to Spanish) by ThePhotographer
Edit (Updated) by EnderMK
Original file: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=Periodic_table_large_en.svg

Tema B

Unidad 2 (TB)

1) La energía de disociación se refiere a la energía asociada a quitar un electrón de un átomo:



Primer energía de ionización (E_I)

Sabemos que al "avanzar" en la tabla periódica hacia la derecha, es decir, aumentando el grupo y manteniendo constante el periodo, la carga efectiva aumenta.

Esto se debe a que aumenta el número atómico Z , mientras que, al ocupar electrones sobre un mismo nivel, el desplazamiento σ no aumenta mucho.

Por lo tanto, $Z_{ef} = Z - \sigma$ aumenta.

Esto se traduce en que se necesite más energía para quitar un electrón al elemento ^{del} mayor ~~en~~ grupo, en este caso, el F (F está en grupo 17 y Li en el 1, ambos en

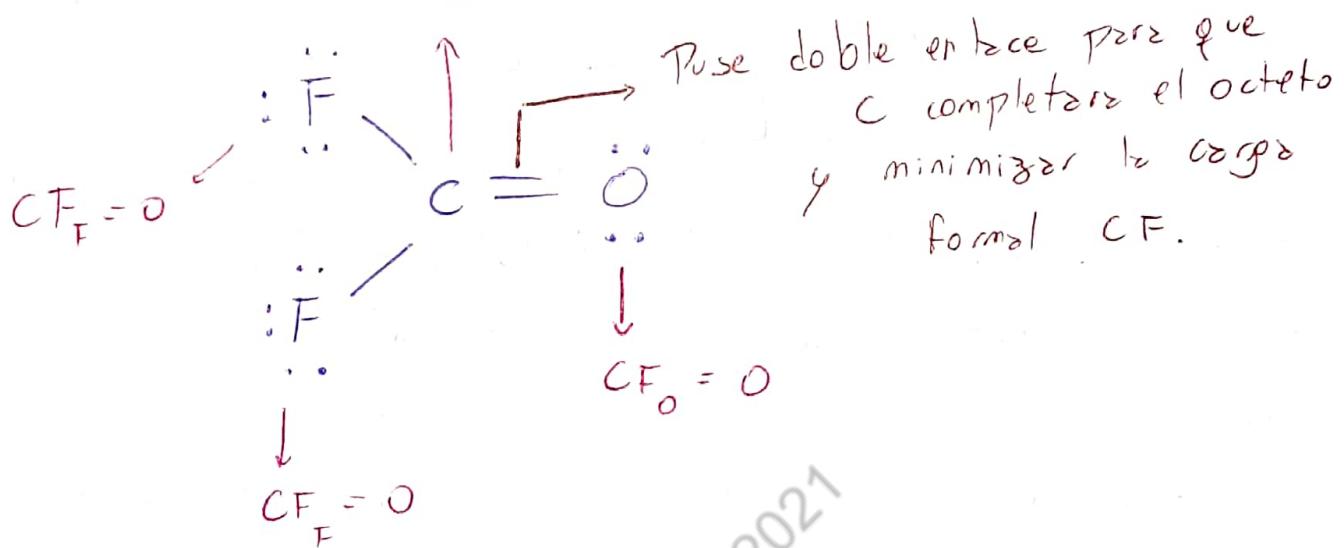
el periodo 2)

$$\boxed{E_I_F > E_I_{Li}}$$

Unidad 2 (TBS)

ii) i- F_2CO n° electrones de valencia = $24 e^-$
 Átomo central: C (menos electronegativo)

$$\text{CF}_c = 0$$

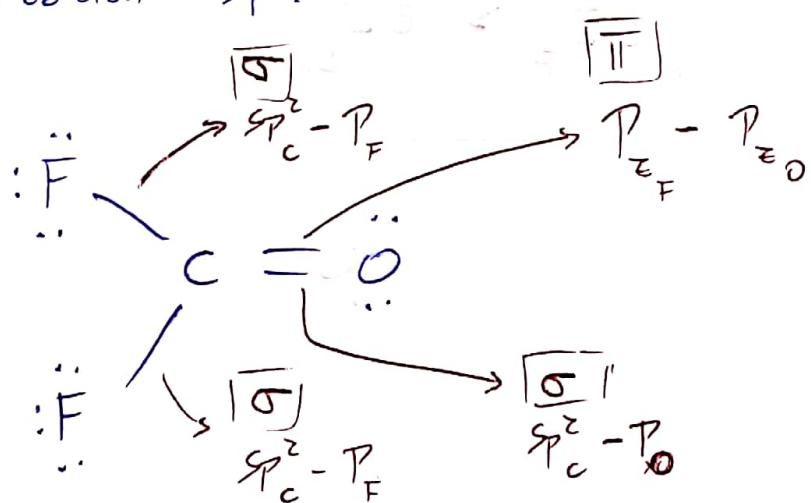


ii- Según TREPEV, Para este molécula con 3 pares en ligantes (\geq enlaces simples, 1 doble y sin pares de e^- libres) tendrá
 Se tendrá:

Geometría molecular = Plano triangular
 (= Geo. electrónica)

iii- Debido a su geo electrónica plano triangular, el átomo central tiene una hibridación sp^2 .

iv-



Unidad 2 (TB)

- 3) a. Puedo diferenciar diagramas según cantidad de e^- de valencia ~~desaparecidos~~
- NO: 11 e^- de valencia (sumo e^- de nivel ∞ de N y O)
 - CN^- : 10 e^- de valencia (sumo e^- valencia de C y N + 1 por la carga)

\Rightarrow Diagrama B corresponde al CN^- y el A al NO.

- b. Puedo calcular el orden de enlace para cada caso:

$$OE = \frac{(e^-_{\text{enlazantes}} - e^-_{\text{antienlazantes}})}{2}$$

- $OE(A) = 2,5$
- $OE(B) = 3$ \rightarrow Enlace más fuerte tiene entonces mayor energía de disociación (me cuesta más romper enlace)

c. El A es paramagnético porque tiene e^- desaparecido, el B no tiene e^- desaparecidos y por lo tanto es diamagnético.

Tema A (sin consignas)

Unidad 2

Problema 1

La Energía de Ionización corresponde al proceso: $X_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + 1e^-$. El Cloro y el magnesio se encuentran en el mismo periodo.

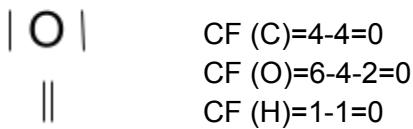
Al moverse hacia la derecha en un periodo, aumenta la cantidad de e^- en orbitales atómicos del último nivel poblado (en este caso 3s y 3p) y estos electrones apantallan menos que los e^- en orbitales de niveles más internos. Entonces la carga del núcleo aumenta más que el apantallamiento.

Por lo tanto el Cloro tiene mayor carga efectiva y su electrón más externo siente mayor atracción por el núcleo que en el caso del magnesio. Es por esto que se requiere más energía para sacar ese electrón.

Problema 2

i) H_2CO

Numero de $e^- = 2+4+6=12$



ii) El C tiene 3 enlaces y no tiene pares de e^- libres. Por TREPEV, se puede predecir que su **geometría electrónica es triangular plana**. Como no tiene par de e^- libres, la **geometría molecular también es triangular plana**.

iii) Como la geometría electrónica es triangular plana, el C necesita 3 orbitales híbridos que se encuentren a 120° . Tiene **hibridación sp^2** .

iv)

2 enlaces σ $sp^2(C)-1s(H)$

1 enlace σ $sp^2(C)-p(O)$

1 enlace π $p(C)-p(O)$

Problema 3

a)

NO tiene 11 electrones de valencia, y el CO tiene 10 electrones. Por la cantidad de electrones ubicados en los orbitales moleculares se puede ver que el diagrama que le corresponde al CO es el B.

b) $OE = (\text{nro de } e^- \text{ enlazantes} - \text{nro de } e^- \text{ antienlazantes})/2$

$$OE(NO) = (6-1)/2 = 2,5$$

$$OE(CO) = (6-0)/2 = 3$$

A mayor orden de enlace, el enlace es más fuerte, porque significa que hay más cantidad de electrones en orbitales enlazantes que estabilizan el enlace, y menos electrones en orbitales antienlazantes que desestabilizan el enlace.

Entonces E_{dis} es mayor para CO.

c) NO es paramagnética por que tiene un electrón desapareado.

Unidad 3 – Interacciones intermoleculares

Ejercicio 1)

Los parámetros de van de Waals para cloro (Cl_2) son: $a = 6,58 \text{ atm L}^2/\text{mol}^2$ y $b = 0,0562 \text{ L/mol}$.

- a) Calculá la presión ejercida por 1,00 moles de Cl_2 (g) en un recipiente de 10,00 L, a 500,00 K:

- b) Explicá brevemente a qué se debe la pequeña diferencia entre los valores de presión calculados por ambos modelos.

Ejercicio 2)

Predecí cuál de las siguientes sustancias tendrá mayor temperatura de ebullición, teniendo en cuenta **todas** las interacciones intermoleculares presentes. Justificá brevemente tu respuesta.

Sustancia	Fórmula de Lewis
Etano	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Etanol	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $

Ejercicio 3)

Explicá en pocos renglones (aprox. 10) a qué se debe la tendencia en las temperaturas de fusión de los 3 compuestos que aparecen en la tabla siguiente:

Sustancia	NaF	CaO	H ₂ O
T _f (°C)	993	2572	0

Datos adicionales: NaF y CaO presentan la misma estructura cristalina (tipo NaCl), con $r_o = 231$ pm para el primero, y 240 pm para el segundo.

Algunas fórmulas y algunos datos

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M_r} = \frac{3k_B T}{m} \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (\bar{V} - b) = R T$$

$$E_{ret} = - \left(\frac{N_0 |Z_+| |Z_-| e^2 A}{r_0 4\pi \varepsilon_0} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/ K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$$

UNIDAD 3 - INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Dg. 1 (Datos: C_2): $a = 6,58 \text{ atm} \frac{L^2}{mol^2}$ $b = 0,026 \text{ L}$

g.i.: $PV = nRT \Rightarrow PV = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V}$

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm}}{\text{mol K}} \cdot 300,00 \text{ K}}{10,00 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 4,10 \text{ atm}$$

VdW: $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$

$$= \frac{0,08206 \frac{\text{atm}}{\text{mol K}} \cdot 300,00 \text{ K}}{(10,00 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0262 \frac{\text{L}}{\text{mol}})} - \frac{6,58 \frac{\text{atm}}{\text{mol}^2}}{100,0 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}} = 4,06 \text{ atm}$$

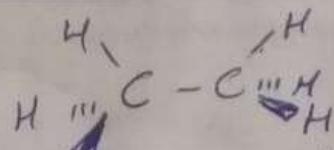
g.i.: las moléculas con considerar las partículas individuales (no coapta volumen) que no interactúan (attractiva o repulsiva) entre ellas.

VdW: tiene en cuenta interacciones atractivas entre moléculas (parámetro a) y también el volumen que ocupa (parámetro b).

$P_{VdW} < P_{g.i.}$ si a esas presiones las interacciones atractivas entre moléculas de C_2 (London: C_2 no polar, polarisable) hacen que los efectos de cada molécula contra la otra sea menor que las debiles y sencillas paredes que se forman entre las moléculas esa interacción atractiva y otras moléculas.

U3 → B

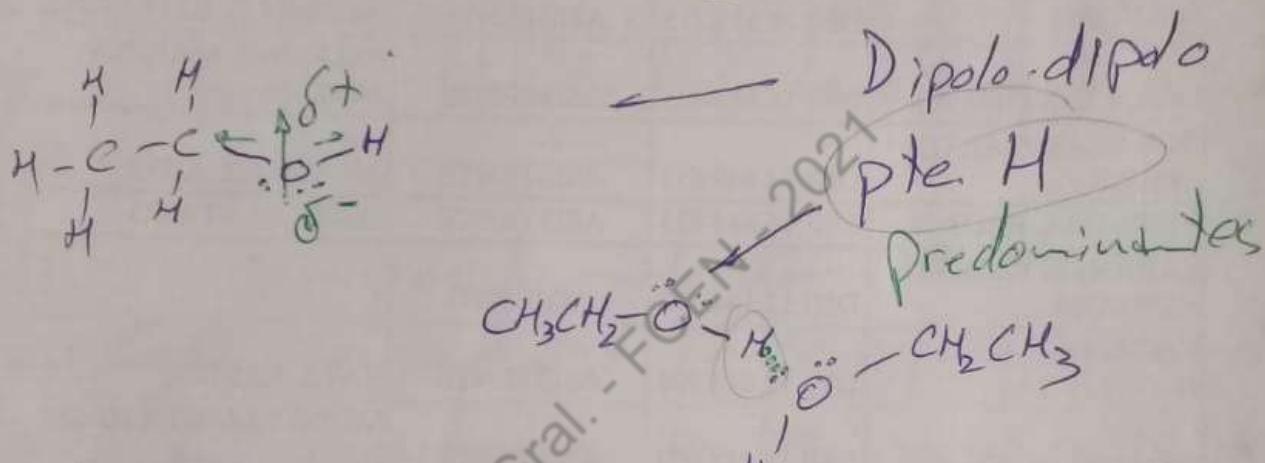
Ej. 2



(2) (2)

Entre 2 moléculas de CH_4 : sólo interacciones de London (enlaces C-H muy poco polares, y se cancelan xsimétricos)

Entre 2 moléculas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: London



(London en etano < London en etanol:
xg1 + ch16 y menos e⁻ externos).

→ London + interacciones en etanol g1 en etano,
Etanol presenta interacciones adicionales
ausentes en etano.

→ interacciones atractivas entre
moléculas de etanol serán + fuertes
que entre moléculas de CH_4

∴ P.eb. etanol > P.eb. etano.

U3 - TB	Corp.	Naf	QO	H ₂ O	(3)
Ej. 3	p.f.(°C)	993	2522	0	
	T ₀ (K)	231	240	-	

Presentarán mayor T_f los compuestos en los que los constituyentes estén más fuertemente atridos (\Rightarrow requerirán mayor E_c, mayor T_f para que los constituyentes venza la Ep de las interacciones atractivas y adquiran libertad de traslación como en el líquido).

H₂O: compuesto molecular (2 no metales)

Naf, H₂O: compuestos iónicos (metal-no metal)

Las interacciones entre moléculas de agua (blandas débiles, dipolo-dipolo, pte 'H') deben ser más intensas q' las interacciones entre los iones en los otros 2 compuestos, y q' p.f. H₂O es el menor de los 3.

Entre los 2 corp. iónicos: Naf incluye

iones +1 y -1; CdO iones +2 y -2, por eso Uret de CdO será más negativo q' Uret de Naf (la distancia entre iones es casi la misma)

\Rightarrow p.f. H₂O > p.f. Naf

Tema A (sin consignas)

UNIDAD 3 - INTERACC. INTERMOLEC

TEMAS

Ej 1

Datos: Br₂: $a = 9,61 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}$ $b = 0,0591 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

i) gases ideales: $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{K}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500,00 \text{K}}{10,00 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 4,10 \text{ atm.}$$

ii) VdW: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow P_{\text{ext}} \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} =$

$$= \frac{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{K}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500,00 \text{K}}{(10,00 \frac{\text{L}}{\text{mol}} - 0,0591 \frac{\text{L}}{\text{mol}})} - \frac{9,61 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}}{10,00 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 4,03 \text{ atm}$$

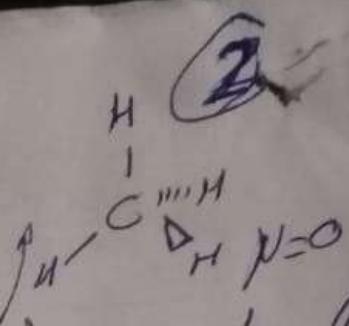
b) g. i. es moléculas consideradas partículas individuales (no ocupan volumen) que no interactúan (atractivamente) entre ellas.
 VdW: tiene en cuenta interacciones atractivas entre moléculas (polarímetro) y también el volumen que ocupan las mismas (parámetro b).

$P_{\text{VdW}} < P_{\text{g. i.}}$ xq' a esas prestaciones las interacciones atractivas entre moléculas

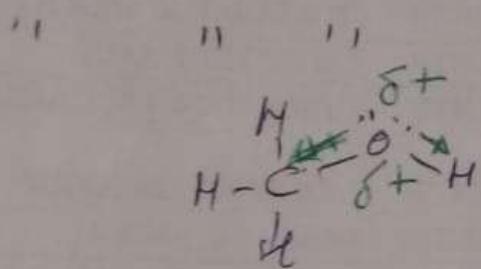
de Br₂ (London: Br₂ no polar, polarizable)
 hace q' el choque de cada molécula contra la pared sea + débil q' si no hubiera esa interacción q' otra molécula.

03 - TA

Ej. 2



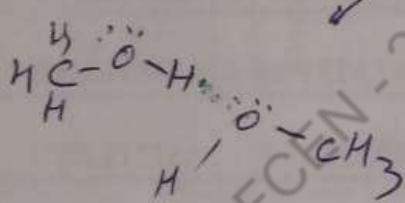
Entre 2 moléculas de CH_4 : solo interacc. London



CH_3OH : London

Dipolo-dipolo

p.e. H



predominante

(London en CH_3OH > London en CH_4 x g + grande
+ e⁻ externos).

London + interacciones en CH_3OH , CH_3OH + b. otras
interacc. avesetas en CH_4 \Rightarrow interacciones
entre moléculas de CH_3OH serán +
fuerzas g entre moléculas de CH_4
 \Rightarrow P.eb. CH_3OH > p.eb. CH_4 .

03-TA
Ex-3

Cmp.	NaF	MgO	H ₂ O
p.f.(°)	993	2852	0
a.u.	231	210	-

13

Representación mayor T_f los compuestos en los q' los constituyentes estén más fuertemente atr. (→ requerirán mayor E_c, mayor T_f q' esos constituyentes tengan libertad de traslación, como en el líquido, venciendo las interacciones).

H₂O: compuesto molecular (2 no-metálos)
NaF, MgO: compuestos ^{FCEN} iónicos (metal-oxígeno).
Las interacciones entre moléculas de H₂O (lados débiles, dipolo-dipolo, pte. H)
deben ser ^{OCAS.} intensas q' las
interacciones entre los iones en los otros 2 compuestos, y q' p.f. H₂O es el menor de los 3.

Entre los 2 comp. iónicos: NaF

incluye iones +1 y -1; MgO iones +2 y -2,
por eso ~~el~~ **U** ret. de MgO será más magnitud.
q' Uret de NaF (la distancia entre iones es la q' Uret de MgO también contribuye a ello).
Poco menor q' MgO → p.f. MgO > p.f. NaF

Unidad 4 – Cinética Química

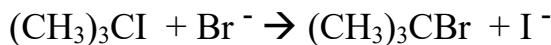
Ejercicio 1) Para la reacción: $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Se midieron los siguientes datos en una serie de experimentos a 298 K:

Experimento	$[\text{SO}_2]_0$ (M)	$[\text{O}_3]_0$ (M)	Vel. Inicial (M/s)
1	0,025	0,040	$1,18 \cdot 10^{-3}$
2	0,025	0,020	$1,17 \cdot 10^{-3}$
3	0,075	0,020	$1,062 \cdot 10^{-2}$

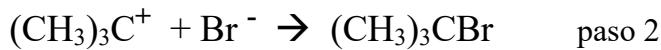
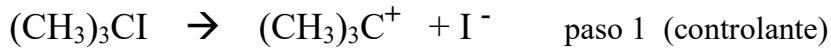
Determine la ecuación de velocidad y el valor de la constante específica de velocidad (k) con sus unidades, a esa temperatura, mostrando en forma clara el procedimiento utilizado.

Ejercicio 2) La ecuación de velocidad hallada para la siguiente reacción en solución:



es de primer orden en $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ y orden cero en Br^- (e independiente de los productos).

Se propuso el siguiente mecanismo de reacción:



- Identifique reactivos, productos e intermediarios en el mecanismo propuesto.
- ¿Es el mecanismo propuesto consistente con la ecuación de velocidad experimental? Justifique claramente (en aprox. 5 renglones).

Ejercicio 3) Indique si c/u de las siguientes afirmaciones (a y b) es verdadera o falsa, **fundamentando brevemente su respuesta**, y haciendo uso de ecuaciones cuando sea necesario.

* En ausencia de catalizadores, la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$ transcurre en una única etapa elemental. Su energía de activación, E_a ,...

(a)... puede calcularse experimentalmente de la pendiente de la curva [$\ln k$ vs. $1/T$], donde k es la constante específica de velocidad de la reacción y T la temperatura.

(b)... no se verá modificada en presencia de una especie que catalice la reacción.

Algunas fórmulas y algunos datos

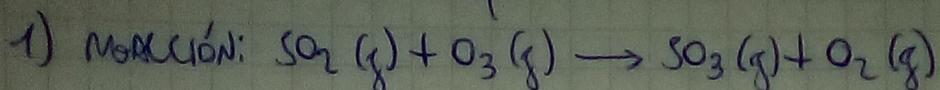
para A reactivo (coef. estequiom. a): $[A] = [A]_0 - akt$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$ $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$ $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$

UNIDADES I - CINÉTICA QUÍMICA



LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD ES: $v = k[\text{SO}_2]^\alpha [\text{O}_3]^\beta$

COMPARANDO EL EXPONENTE 1 CON EL EXPONENTE 2, DÓNDE α , CONCENTRACIÓN DE SO_2 PERMANECERÁ CONSTANTE;

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\cancel{[\text{SO}_2]}^{\alpha} \cancel{[\text{O}_3]}^{\beta}}{\cancel{[\text{SO}_2]}^{\alpha} \cancel{[\text{O}_3]}^{\beta}}$$

$$\frac{1,18 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{1,17 \cdot 10^{-3} \text{ M}} = \frac{(0,040 \text{ M})^\beta}{(0,020 \text{ M})^\beta}$$

$$1,009 \approx 1 = 2^\beta \\ \Rightarrow \beta = 0$$

COMPARANDO EL EXPONENTE 2 CON EL EXPONENTE 3, DÓNDE VARIARÁ CON CONCENTRACIÓN DE SO_2 Y SE VE QUE LA RELACIÓN ES DE ORDEN 0 EN O_3 :

$$\frac{1,17 \cdot 10^{-3}}{1,062 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,025}{0,075} \right)^\alpha$$

$$0,11 = \frac{1}{3^\alpha}$$

$$3^\alpha = 9$$

$$\Rightarrow \alpha = 2 \Rightarrow v = k[\text{SO}_2]^2$$

DETERMINACIÓN DE k , CONSTANTE DE VELOCIDAD: USO DE LOS DATOS DEL EXPONENCIAL 1

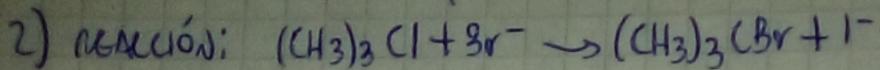
$$\hookrightarrow 1,18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{M}}{\text{s}} = k (0,025 \text{ M})^2$$

$$1,18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{M}}{\text{s}} = k \cdot 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$$

$$\Rightarrow k = 1,815 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

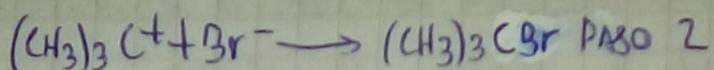
$$\Rightarrow \text{LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD ES: } v = 1,815 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} [\text{SO}_2]^2$$

UNIDAD 4 - CINÉTICA QUÍMICA



ECUACIÓN DE VELOCIDAD: $v = k [(CH_3)_3Cl]$

MECANISMO: $(CH_3)_3Cl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + I^-$ PASO 1 (CONTROGANTE)



a) MEDIOS: $(CH_3)_3Cl$ y Br^-

INTERMEDIANO: $(CH_3)_3C^+$

PRODUCTOS: $(CH_3)_3CBr$ y I^-

b) El MECHANISMO PROPOSTO es consistente con la ECUACIÓN DE VELOCIDAD EXPERIMENTAL, ya que al ser el PASO 1 CONTROGANTE DE LA VELOCIDAD, ENTENDIMOS LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN ES IGUAL A LA VELOCIDAD DEL PASO 1 AL TRATARSE DE UN PASO LIMITANTE, LOS OTROS SON REACCION COINCIDENTE CON LOS COEFICIENTES ESTEQUÍOMÉTRICOS.

UNIDAD 4 - CINÉTICA QUÍMICA

3) a) VERDADERO; AL LIGERAMENTE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS NO APlica;

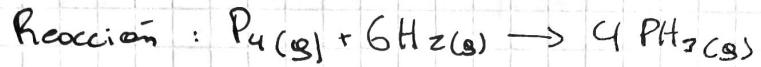
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

PODÉS COMBINAR DISTINTAS CONSTANTES DE VELOCIDAD A DISTINTAS TEMPERATURAS, PUEDES GRAFICARLO $\ln k$ VS. $\frac{1}{T}$ Y DETERMINAR LA ENERGIA DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN.

b) FALSO; UN CATALIZADOR ES UNA SUSTANCIA QUE AUMENTA LA REACCIÓN MEDIANTE LA FORMACIÓN DE INTERMEDIARIOS HALAGUJO QUE LA ENERGIA DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN DISMINUYA.

Unidad 4

Ejercicio 1



$$\text{ecuación de velocidad general: } v = k \cdot [\text{P}_4]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta$$

Si comparamos velocidades v_0 de distintos experimentos:

$$1 \text{ y } 2: \frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot [\text{P}_4]_{0,2}^\alpha \cdot [\text{H}_2]_{0,2}^\beta}{k \cdot [\text{P}_4]_{0,1}^\alpha \cdot [\text{H}_2]_{0,1}^\beta}$$

$$\downarrow \quad [\text{P}_4]_{0,2} = [\text{P}_4]_{0,1} \quad \text{y} \quad k = \text{cte}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[\text{H}_2]_{0,2}^\beta}{[\text{H}_2]_{0,1}^\beta}$$

Reemplazo para valores experimentales:

$$\frac{6,40 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}}{3,20 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}} = \left(\frac{0,0150 \text{ M}}{0,0075 \text{ M}} \right)^\beta \rightarrow \beta = 1$$

$$2 \text{ y } 3: \frac{v_3}{v_2} = \frac{k \cdot [\text{P}_4]_{0,3}^\alpha \cdot [\text{H}_2]_{0,3}^\beta}{k \cdot [\text{P}_4]_{0,2}^\alpha \cdot [\text{H}_2]_{0,2}^\beta}$$

$$\downarrow \quad \text{Reemplazo para valores experimentales}$$

$$\frac{6,39 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}}{6,40 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}} = \left(\frac{0,0220}{0,0110} \right)^\alpha = 2^\alpha$$

$$\text{si } 2^\alpha \approx 1 \rightarrow \alpha = 0$$

La ley de velocidad es entonces $v = k \cdot [\text{H}_2]$

↳ Para obtener la utilizo los datos de cualquier experimento

$$1: \quad 3,20 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1} = k_2 \cdot 0,0075 \text{ M}$$

$$\rightarrow k = \frac{3,20 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}}{0,0075 \text{ M}} = 0,043 \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow v = 0,043 \text{ s}^{-1} \cdot [\text{Hz}]$$

Ejercicio 2

a) Del mecanismo propuesto:

reactivos: $\text{NO}_2(g)$ y $\text{CO}(g)$

productos: $\text{NO}(g)$ y $\text{CO}_2(g)$

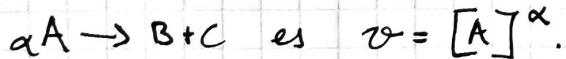
intermedios: $\text{NO}_3(g)$

b) La ecuación de velocidad experimental es $v = k [NO_2]^2 [CO]$.

Del mecanismo propuesto se desprende la misma ecuación de velocidad

ya que es la del paso controlante elemental controlante de la velocidad y

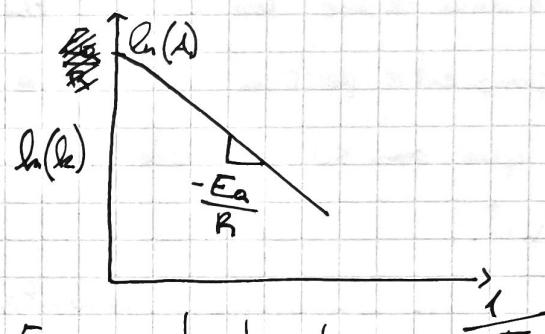
la ley de velocidad de un paso elemental ~~sobre reactivos~~ del tipo



Ejercicio 3

a) Verdadero. A partir de un conjunto de experimentos donde se obtenga la dependencia de k con la temperatura, es posible obtener el valor de E_a . De acuerdo a la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, por lo tanto,

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

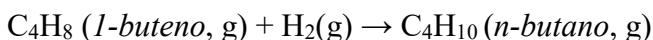


Por lo que se puede interpretar a E_a como la pendiente de $\ln(k)$ con T .

b) FALSO. En presencia de un catalizador el mecanismo de reacción ^{es} puede ser distinto y puede o no ocurrir en un paso pero más importante es que la E_a debe ser menor. Al disminuir la E_a de la reacción el efecto de un catalizador aumenta la velocidad de reacción.

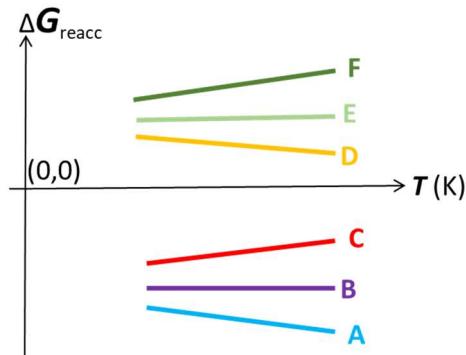
Unidad 5 – Termodinámica**Ejercicio 1)**

¿Cuál de las líneas (A – F) representadas en la figura de la derecha podría describir más adecuadamente, en forma cualitativa, la variación con la temperatura de la energía libre de Gibbs de la siguiente reacción?

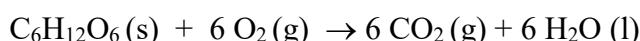


Fundamente su respuesta

Dato: $\Delta H^\circ = -123 \text{ kJ/mol}$

**Ejercicio 2)**

En un calorímetro adiabático de paredes rígidas y $C_k = 1995 \text{ J/K}$ se lleva a cabo la combustión completa de 4,5 g de glucosa sólida ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) con oxígeno gaseoso (O_2) en cantidad estequiométrica, según la reacción:



El sistema se encuentra inicialmente a 25°C , y al terminar la reacción llega a 60°C .

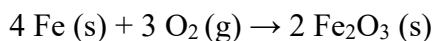
En base a los resultados del experimento, calcule ΔU° correspondiente a la combustión de la glucosa.

Datos: M_r (glucosa) = 180,156 g/mol M_r (H_2O) = 18,01 g/mol

C_v ($\text{CO}_2(\text{g})$) = 29,7 J/K.mol C_v (H_2O (l)) = 75,24 J/K.mol = 4,18 J/g.K

Ejercicio 3)

En base a los datos que se presentan más abajo, calcule la variación de entalpía (ΔH°) y la variación de entropía (ΔS°) de la siguiente reacción tal como está escrita, a 25°C :



Datos: (todos medidos a 298 K y 1 bar): ΔH° (formación de Fe_2O_3 , s) = $-824 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

S° (Fe_2O_3 , s) = $90 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, S° (Fe, s) = $27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, S° (O_2 , g) = $205 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ayuda memoria de algunas Fórmulas y unidades:

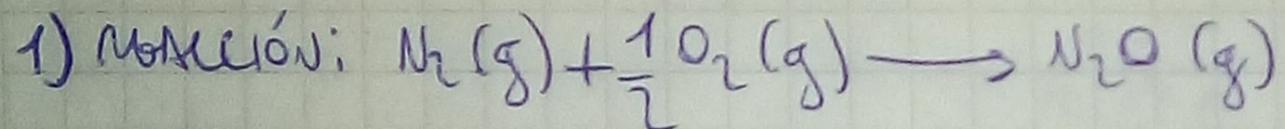
$$pV = nRT \quad H = U + p \cdot V \quad G = H - T \cdot S \quad C_p = C_v + R \quad \left(\frac{\text{d}P}{\text{d}T} \right)_\sigma = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

$$\ln \frac{P(T_1)}{P(T_2)} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad S = k \ln \Omega \quad \Delta S = \int dq_{\text{rev}} / T$$

$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$$

Tema B

UNIDAD 5 - THERMODYNAMICA



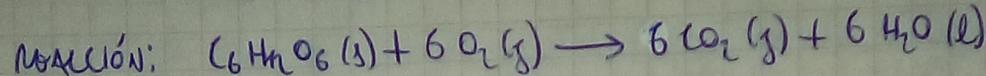
$$\Delta\bar{H}^\circ = 82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

COMO $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, SE PREGUNTA CUÁNDO DIFERENCIA LINEAL DE ΔG CON T , SUPONIENDO QUE ΔH Y ΔS NO DEPENDEN DE LA TEMPERATURA. Además, como se forma 1 mol de gas a partir de 1,5 mol, ENTonces EL SISTEMA SE ORGANIZA Y $\Delta S < 0$. POR LO TANTO, EL TÉRMINO $-T\Delta S > 0$ Y ENTONES ΔG AUMENTA CON LA TEMPERATURA. FINALMENTE, EL VALOR DE $\Delta\bar{H}^\circ$ PARA ESTA REACCIÓN ES POSITIVO, POR LO QUE LA MAYOR MASCULINA DE DEPENDENCIA DE ΔG CON T ES LA MITAD DE.

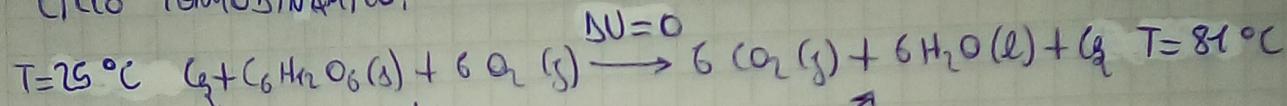
UNIDAD 5 - TERMODINÁMICA

2) CALORÍMETRO ADIABÁTICO NO PARADO RÍGIDO $\Rightarrow Q=0$ y $V=\text{de}$
 $\Rightarrow \Delta U = Q$

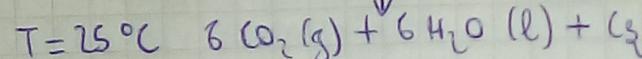
$$C_p = 2482 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad T_i = 25^\circ\text{C} \\ T_f = 81^\circ\text{C}$$



CICLO TERMODINÁMICO:



$$\Delta U_{\text{comb}}$$



$$\Delta U = (n_{\text{CO}_2} C_v(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_v(\text{H}_2\text{O}) + C_p) \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{comb}} = -(n_{\text{CO}_2} C_v(\text{CO}_2) + n_{\text{H}_2\text{O}} C_v(\text{H}_2\text{O}) + C_p) \Delta T$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \quad n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{9}{180,156} \frac{\text{mol}}{\text{K}} = 0,05 \text{ mol}$$

REACCIÓN

ESTIGMO TÉRMICA $\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 \text{ mol}$

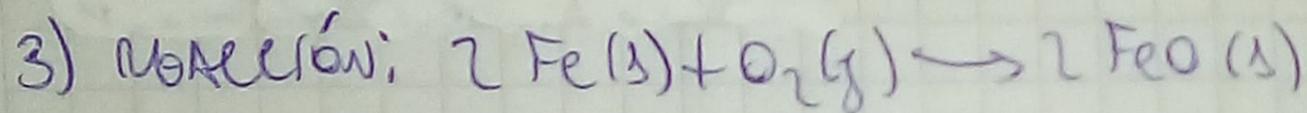
$$\Rightarrow \Delta U_{\text{comb}} = - \left[0,3 \text{ mol} \cdot \left(29,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + C_v(\text{H}_2\text{O}) \right) + 2482 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right] 56 \text{ K}$$

$$C_v(\text{H}_2\text{O}) = 4718 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{K}} = 75,2818 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\text{comb}} = - \left(0,3 \text{ mol} \cdot 104,9818 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 2482 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) \cdot 56 \text{ K}$$

$$\Delta U_{\text{comb}} = -140,75 \text{ kJ} \Rightarrow \bar{\Delta U}^{\circ}_{\text{comb}} = -\frac{140,75 \text{ kJ}}{0,65 \text{ mol}} = -217,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

UNIDAD 5 - THERMODYNAMICA



ESTA REACCIÓN CORRESPONDE A LA FORMACIÓN DE UN ÓXIDO FERROSO, YA QUE SE PINTÓ
QUE LOS ELEMENTOS Fe Y O₂ EN SI ESTÁN EN SU ESTADO ELEMENTAL. EL VALOR TABULADO DE ΔH°f
CORRESPONDE A 1 MOLE DE PRODUCTO. COMO EN LA REACCIÓN SE FORMAN 2 MOLES
DE FeO, ENTONCES EL VALOR DE ΔH°f SERÁ IGUAL AL DOBLE DE ΔH°f:

$$\Delta\bar{H}_n^{\circ} = 2 \cdot \Delta\bar{H}_f^{\circ} = 2 \cdot \left(-272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -544 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta\bar{S}_n^{\circ} = 2 \cdot \bar{S}^{\circ}(\text{FeO}, \text{s}) - 2 \cdot \bar{S}^{\circ}(\text{Fe}, \text{s}) - \bar{S}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta\bar{S}_n^{\circ} = 2 \cdot 61 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} - 2 \cdot 27 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} - 205 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} = -137 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Unidad 5

Tema A

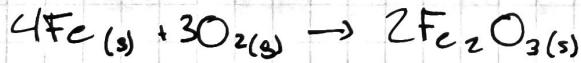
Ejercicio 1

Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y suponiendo a ΔH y ΔS como escencialmente independientes de T , se espera una relación lineal entre ΔG y T .

Luego, la reacción posee un $\Delta n_g = -1$, la disminución del número de moles gaseosos y consecuente pérdida de grados de libertad del sistema tiene con $\Delta S < 0$ asociado. Por lo tanto, se espera una pendiente positiva en la recta. Luego, hay a considerar la recta que en su ordenado al origen tenga el mismo signo de ΔH° .

La recta correcta, por lo tanto, se traza de la C.

Ejercicio 3



La reacción es la reacción de formación del compuesto ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$), por lo tanto, el valor tabulado corresponde a esa reacción con la salvedad de que el valor tabulado del ΔH es por mol de producto (que se forma a partir de los elementos), así que basta multiplicar ese valor por 2.

$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -1648 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

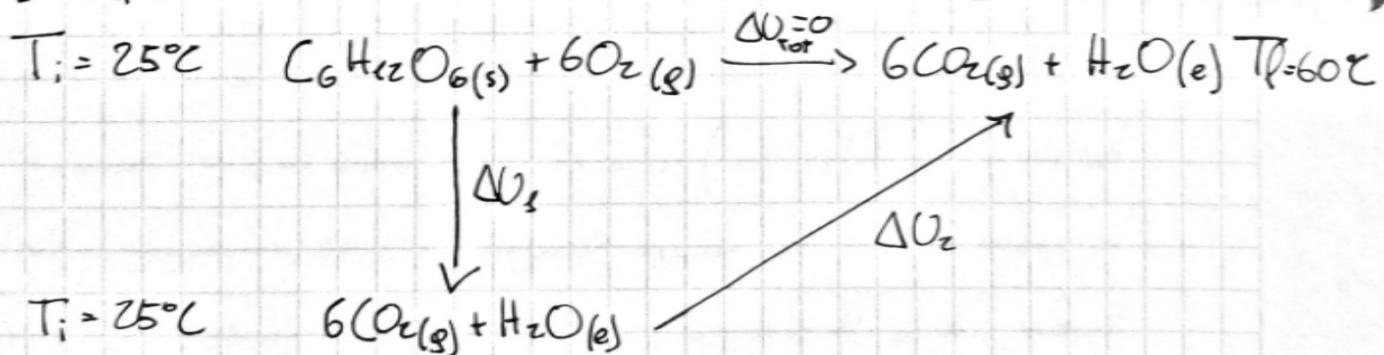
$$\begin{aligned}\text{Luego, } \Delta S_f^\circ &= 2 \cdot S_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)}^\circ - (4 \cdot S_{\text{Fe}_{(s)}}^\circ + 3 \cdot S_{\text{O}_{2(g)}}^\circ) \\ &= 2 \text{ mol. } \frac{90 \text{ J}}{\text{Kmol}} - \left(4 \text{ mol. } \frac{27 \text{ J}}{\text{Kmol}} + 3 \text{ mol. } \frac{205 \text{ J}}{\text{Kmol}} \right)\end{aligned}$$

$$\Delta S_f^\circ = -543 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ejercicio 2

Para la reacción planteada propongo el siguiente ciclo:

$\Delta U_{\text{tot}} = 0$, dado que se trata de un calorímetro adiabático de paredes resistentes.



$$\Delta U_f = m_{\text{glucosa}} \cdot \overline{\Delta U}_{\text{combustión}}$$

$$m_{\text{glucosa}} = \frac{4,5g}{180,156 \frac{g}{mol}} = 0,025 \text{ mol}$$

$$\Delta U_r = (m_{CO_2} \cdot C_{V,CO_2,g} + m_{H_2O} \cdot C_{V,H_2O} + C_k) \cdot \Delta T$$

$$\text{de la estequimetría de la reacción: } m_{CO_2} = 6 \cdot m_{\text{glucosa}} = 0,15 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O} = 6m_{\text{glucosa}} = \cancel{0,15 \text{ mol}}$$

NOTA

$$\text{Luego, } \Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_f + \Delta U_r = 0$$

$$\Delta U_f = -\Delta U_r$$

$$m_{\text{glucosa}} \cdot \overline{\Delta U}_{\text{comb}} = - \frac{\Delta T (m_{CO_2} \cdot C_{V,CO_2,g} + m_{H_2O} \cdot C_{V,H_2O} + C_k)}{m_{\text{glucosa}}}$$

$$= - \frac{35K \left(0,15 \text{ mol} \cdot 29,7 \frac{J}{K} + \frac{0,15}{0,025 \text{ mol}} \cdot 75,2 \frac{J}{K} + \frac{199,5}{K} \right)}{0,025 \text{ mol}}$$

$$= -2815037 \text{ J/mol}^{-1}$$

$$\overline{\Delta U}_{\text{comb}}^{\circ} = -2815,087 \frac{kJ}{mol}$$

Unidad 6 – Equilibrio de Fases

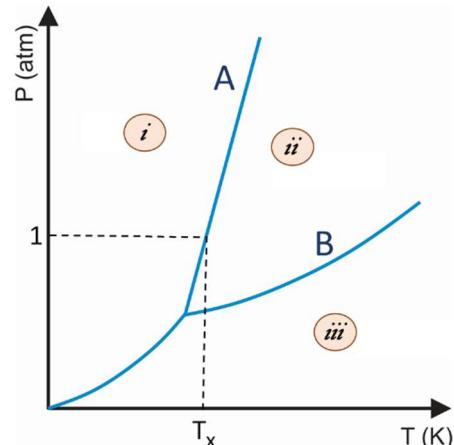
Ejercicio 1)

Se tiene una solución acuosa de glucosa ($C_6H_{12}O_6$, $M_r = 180$) 0,5 M y otra de cloruro de potasio (KCl, $M_r = 75$) de idéntica concentración. Indique cuál de ellas tendrá mayor temperatura de fusión; justifique brevemente su respuesta.

Ejercicio 2)

A la derecha se presenta una representación esquemática del diagrama de fases del metanol. Conteste cada uno de los siguientes ítems; justifique brevemente sus respuestas.

- ¿Qué fase/s está/n presente/s en las regiones i, ii y iii?
- Con qué nombre se conoce a la temperatura indicada como T_x ?
- Por qué la línea A es recta mientras que la línea B es curva?



Ejercicio 3)

Para el cambio de estado $CH_3CH_2OH(s) \rightarrow CH_3CH_2OH(l)$

se han determinado $\Delta H^\circ = 5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 31 \text{ J/mol.K}$.

- Calcule la temperatura a partir de la cual el proceso comienza a ser espontáneo, indicando si realiza alguna suposición para efectuar el cálculo.
- Explique, desde un punto de vista microscópico, porqué ΔH° para ese proceso tiene ese signo.

Ayuda-memoria de algunas fórmulas y unidades:

$$pV = nRT \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad P_T = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B \quad P_T = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}$$

$$P_i = y_i \cdot P_T \quad \Pi = i \cdot C.R.T$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m_{tot} \quad \Delta T_{eb} = K_{eb} m_{tot} \quad C_p = C_V + R \quad \left(\frac{dP}{dT} \right)_\sigma = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \left(\frac{dP}{dT} \right)_\sigma = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$\ln \frac{P(T_1)}{P(T_2)} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$R = 0,08206 \text{ L atm/K mol} = 0,083144 \text{ L bar/K mol} = 8,3144 \text{ J/K mol}$$

$$H = U + PV$$

$$v = C - F + 2 - r$$

Tema B

UNIDAD 6 - EQUILIBRIO DE FASES

1) $M_r(C_6H_{12}O_6) = 180 \frac{g}{mol}$ SOLUCIONES 0,5 M
 $M_r(KCl) = 75 \frac{g}{mol}$

SI SE DISUELVE GLUCOSA EN AGUA, ENTRENAZ HABRÁ UNA SOLA ESPECIE EN SOLUCIÓN YA QUE LA GLUCOSA NO PUEDE DISOCIARSE. EN CASO, SI KCl SE DISOCIA EN IONES K^+ Y Cl^- , POR LO QUE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE IONS EN SOLUCIÓN EN $[K^+] + [Cl^-] = 0,5M + 0,5M = 1M$. POR LO TANTO, EN LA SOLUCIÓN DE KCl HAY MAYOR CANTIDAD DE PARTÍCULAS Y EL MICROSCOPIO OS MÍORA. POR LO TANTO, LA SOLUCIÓN CON MAYOR TEMPERATURA DE FUSIÓN ES LA DE GLUCOSA YA QUE TIENE MENOR CANTIDAD DE PARTÍCULAS DISOLVIDAS.

UNIDAD 6 - EQUILIBRIO DE FASES

2) a) MIGIÓN I: FASE SÓLIDA. ES LA FASE MÁS ESTABLA A BAJAS TEMPERATURAS Y ALTA PRESIÓN.

MIGIÓN II: FASE LÍQUIDA. ES LA MÁS ESTABLA EN CONDICIONES INFORMATIVAS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA.

MIGIÓN III: FASE GÁSOSA. ES LA MÁS ESTABLA A ALTA TEMPERATURA Y BAJA PRESIÓN.

b) T_x ES LA TEMPERATURA DE FUSIÓN NORMAL DEL HIELO Y ES LA TEMPERATURA A LA CUAL LA FASE SÓLIDA ESTÁ EN EQUILIBRIO CON LA FASE LÍQUIDA A UNA PRESIÓN DE 1 atm.

c) LAS PENDIENTES DE LAS CURVAS SÓLIDO-LÍQUIDO, SÓLIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-VAPOR ESTÁN DADAS POR LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_S = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}$$

EN EL CASO DE LA CURVA DE COEXISTENCIA SÓLIDO-LÍQUIDO (A), EL COEFICIENTE $\Delta\bar{S}/\Delta\bar{V}$ NO VARIARÁ APENASAMENTE CON LA TEMPERATURA, POR LO QUE LA PENDIENTE NO ES UNA CURVA CONSTANTE Y POR LO TANTO LA COEXISTENCIA DE FASES ESTÁ DADA POR UNA MÉTICA. PARA LA CURVA DE COEXISTENCIA LÍQUIDO-VAPOR (B), SE TIENE UNA DEPENDENCIA APENASAMENTE CON LA TEMPERATURA Y Además PUEDE CONSEGUIRSE QUE $\Delta\bar{V}$ SEA APROXIMADAMENTE IGUAL AL VOLUMEN DEL VAPOR, POR LO QUE SE PUEDE EXPRESAR LA TÉMINA DE CLAUSIUS COMO:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_S = \Delta\bar{S} \cdot \frac{P}{RT}$$

INTEGRANDO, SE OBTIENE LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAUSIUS:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ENTONCES, COMO LA PRESIÓN DEPENDE DE LA TEMPERATURA EN FORMA EXPONENCIAL CON $1/T$, LA COEXISTENCIA LÍQUIDO-VAPOR NO ESTÁ DADA POR UNA MÉTICA SINO POR UNA CURVA.

UNIDAD 6 - EQUILIBRIO NO FÍSICO

$$3) \Delta H^\circ = 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\circ = 31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

a) PARA QUE EL PROCESO SEA ESPONTÁNEO: $\Delta G < 0$. SUPONIENDO QUE ΔH° Y ΔS° NO CAMBIAN CON LA TEMPERATURA:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$
$$\Delta H < T\Delta S$$

$$5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < T \cdot 31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$5000 \cancel{\text{J}} < T \cdot 31 \cancel{\text{J}}$$

$$T > 161,29 \text{ K}$$

b) SE TRATA DE UN PROCESO NO FUSIÓN, POR LO QUE AL SISTEMA HAY QUE SUMINISTRAR ENERGÍA PARA QUE PASE AL ESTADO SÓLIDA, DONDE LAS MOLECULAS NO ESTAN NI MÁS CONJUNAS ENTRE SÍ, A UN ESTADO LÍQUIDA, DONDE LAS MOLECULAS ESTÁN MÁS SEPARADAS Y POR LO TANTO INTERACCIONAN MENOS. ESTO HACE QUE ΔH SEA POSITIVO PARA ESTE PROCESO.

Tema A (sin consignas)

Unidad 6

Ejercicio 1.

Las propiedades coligativas dependen del número de partículas en solución y no de su identidad. En el caso del osmotico estólico, $T_{ob} = K_{ob} \cdot m_{tot}$, donde m_{tot} depende del factor de Van Hoff. Este factor es igual a 1 para la glucosa y aproximadamente 2 para el KCl. ~~ya que se disuelve en solución. La T_{ob} será entonces menor para la solución de 0,5M KCl. La disolución de 1 mol de KCl genera dos moles de partículas (1 mol de Cl^- , 1 mol de K^+).~~

La T_{ob} será entonces menor para la solución de 0,5M KCl.

Ejercicio 2

a) A bajas temperaturas y alto presión la fase más estable es la sólida. Luego a presiones muy bajas y altas temperaturas es el gas. En condiciones intermedios es la fase líquida.

b) T_x corresponde a la temperatura de ebullición normal a una presión atmosférica ya que es a 1 atm.

c) La pendiente de los curvas de coexistencia de fase tanto sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor está dada por la ecuación de Clausius:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right)_T = \frac{\Delta S_{cr}}{\Delta V_{cr}}$$

En la curva de coexistencia sólido-líquido, el cociente $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ no varía apreciablemente con la temperatura. (considerando que el "orden" y el volumen de ambas fases varía de manera muy similar con la temperatura) y por lo tanto la coexistencia está descrita por una recta.

Por otro lado, ~~en~~ los equilibrios L-V y S-V, el volumen de la fase condensada (L, S) es despreciable frente al del gas, el cual puede approximarse con la ley de gases ideales. En dicho caso, la dependencia de la presión con la temperatura $\left(\frac{dP}{dT} \right)$ es exponencial con $\frac{l}{T}$, resultando en una curva para la coexistencia de S-V y L-V.

Ejercicio 3

a) Considero $\overline{\Delta H}^\circ$ y $\overline{\Delta S}^\circ$ constantes para el rango de temperaturas tratado:

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta H} - T\overline{\Delta S} \xrightarrow{\Delta G=0} T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{39000 \text{ J/mol}}{110.5 \text{ J/mol}}$$

$$T = 354 \text{ K}$$

A partir de 354 K (y superiores) el combusión de fole comienza a ser espontáneo

b) El proceso $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(g)}$ tiene un $\Delta H^\circ > 0$, es decir, que se trata de una reacción endotérmica, requiere de energía para ocurrir. Esto se debe a que se necesita energía "liberar" una molécula de la solución al ~~gas~~ donde las interacciones intermoleculares son más fuertes que en el gas.

Tema B

QUIMICA GENERAL E INORGANICA I – 1er cuatrimestre 2021 – módulo remoto

3º Examen Parcial – 12/07/2021



Unidad 7 – Equilibrio Químico y Unidad 11 – Equilibrio de Solubilidad

Ejercicio 1)

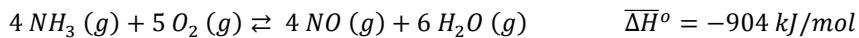
Se introducen 1,0 mol de H_2 (g) y 1,0 mol de Br_2 (g) en un recipiente de 1,0 L (previamente evacuado y termalizado a 500K) que evolucionan según la siguiente reacción:



- a) Calcule las presiones parciales de las especies presentes y la presión total del recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

Ejercicio 2)

Dada la siguiente reacción:



Responda fundamentando sus respuestas con las ecuaciones que considere necesarias.

- a) Indique si la constante de equilibrio aumenta, disminuye o permanece inalterada, al aumentar la temperatura.
- b) Indique si el número de moles de NO aumenta, disminuye o permanece inalterado al disminuir el volumen a la mitad a temperatura constante.

Ejercicio 3)

- a) Calcule la solubilidad del $Pb(AcO)_2$ (acetato de plomo(II)) en agua pura (Asuma pH = 7).

- b) Indique si la solubilidad del $Pb(AcO)_2$ (acetato de plomo(II)) será mayor, menor o igual, si se ajusta el pH en 4.

Datos: $pK_{ps} Pb(AcO)_2 = 2,75$. $pK_a (HAcO) = 4,75$

Algunas fórmulas y datos:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad PV = nRT \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_\sigma = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

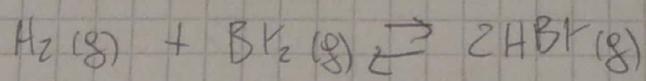
$$\ln\left(\frac{K(T_1)}{K(T_2)}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \ln\left(\frac{P(T_1)}{P(T_2)}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$N_{av} = 6,02 \cdot 10^{23} \quad R = 0,08206 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,08314 \text{ L.bar.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tema B

UNIDAD 7/11

(1) a)



$$\begin{array}{ccccc} \text{i} & & p_i & & - \\ & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{ii} & & p_i - x & & p_i - x \\ & & & & 2x \end{array}$$

SUSTITUYENDO GASOS IDEALES

$$p_i = 1700.083 \frac{\text{Bar}\text{K}}{\text{K}^2\text{mol}}$$

$$p_i = 41.5 \text{ Bar}$$

1x

$$K_p(500 \text{ K}) = \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}} = \frac{4x^2}{(p_i - x)^2} = 1,3 \cdot 10^{10}$$

$$0 = (1,3 \cdot 10^{10} - 4)x^2 - 2 \cdot p_i \cdot 1,3 \cdot 10^{10} x + p_i^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{10}$$

$$x = p_i$$

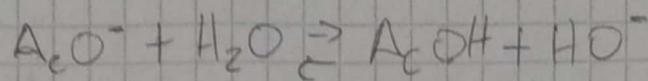
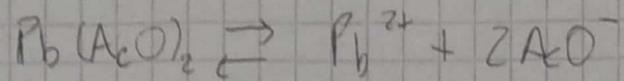
Como K_p es muy grande a 500 K. podemos considerar que la reacción está completamente desplazada hacia productos, luego $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Br}_2} \approx 0 \text{ Bar}$

$p_{\text{HBr}} = 83 \text{ Bar} = p_{\text{TOTAL}}$

$$\textcircled{2} \quad \textcircled{2} \quad \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{\frac{\Delta H}{R}}{-\Delta H} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

<span style="display: inline-block; width:

③ OBTENEMOS QUÉ



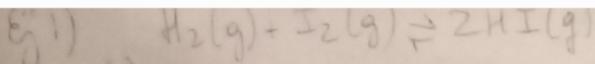
BALANCE DE MASA

$$(\text{Pb}^{2+}) = s \quad 2s = (\text{AcO}^-) + (\text{AcOH})$$

COMO $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ ES UNA SAL BÁSICA Y EL PH VA A SER IGUAL A 7, EN ESTA REGION $(\text{AcO}^-) \gg (\text{AcOH})$

LUEGO $K_{\text{PS}} = (\text{Pb}^{2+})(\text{AcO}^-)^2 = 4s^3$
 $s = 0,0463 \text{ M}$

b) A PHs MENORES AUMENTA (H^+), LUEGO ESTOS PROTONES REACCIONAN CON ACETATOS PROVOCANDO QUE $(\text{AcO}^-) < 2s$. COMO DISMINUYE LA CONCENTRACION DE ACETATOS, PARA QUE SE SIGA CUMPLIENDO $K_{\text{PS}} = (\text{Pb}^{2+})(\text{AcO}^-)^2$, DEBE AUMENTAR $(\text{Pb}^{2+}) = s$. EN CONCLUSION A PHs ÁCIDOS AUMENTA LA SOLUBILIDAD DE LA SAL DEBIDO A LOS EQUILIBRIOS COMBINADOS Y AL CONSUMO DE ACETATOS.



$$i) \quad p_0 \quad p_0 \quad -$$

$$eq) \quad p_0 - x \quad p_0 - x \quad 2x$$

$$\boxed{p_0 = \frac{nRT}{V} = 57,69 \text{ atm}}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$T = 703 \text{ K}$$

$$R = 0,08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$$

$$K_p = 54,3 = \frac{(p_{HI})^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} = \frac{(2x)^2}{(p_0 - x)(p_0 - x)}$$

↓ Recomendando

$$K_p \cdot p_0^2 - 2K_p \cdot p_0 \cdot x + K_p \cdot x^2 - 4x^2 = 0$$

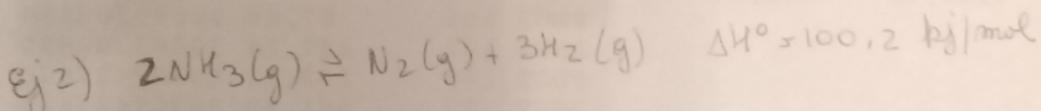
$$\boxed{x = 45,37 \text{ atm}}$$

$$p_{H_2 \text{ eq}} = p_0 - x = 57,69 - 45,37 = 12,32 \text{ atm}$$

$$p_{I_2 \text{ eq}} = p_0 - x = 57,69 - 45,37 = 12,32 \text{ atm}$$

$$p_{HI \text{ eq}} = 2x = 2 \times 45,37 = 90,74 \text{ atm}$$

$$\boxed{P_{T \text{ eq}} = p_{H_2 \text{ eq}} + p_{I_2 \text{ eq}} + p_{HI \text{ eq}} = 115,38 \text{ atm}}$$



$$a) \uparrow T \Rightarrow T_2 > T_1$$

$$\ln \left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right) = - \underbrace{\frac{\Delta H^\circ}{R}}_{<0} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}_{>0} \Rightarrow K(T_1) < K(T_2)$$

• La constante aumenta con la temperatura al ser un proceso endotérmico.

$$b) \downarrow V \text{ que pasa con } [NH_3]?$$

$$K_p = \frac{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2} \xrightarrow{x GI} \frac{n_{N_2} \cdot (n_{H_2})^3}{n_{NH_3}^2} \cdot \frac{\left(\frac{RT}{V}\right)^X^2}{\left(\frac{RT}{V}\right)^Z} = \frac{n_{N_2} \cdot (m_{H_2})^3}{m_{NH_3}^2} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)^2 \Rightarrow \downarrow V \Rightarrow \uparrow K_p$$

Se tunde a reactivos $\Rightarrow n_{NH_3}$
para reducir m_{NH_3} sube
molar grecos

Ej 3) a) $K_{ps, FeF_2} = [Fe^{+2}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2s)^2$

$$K_{ps} = 10^{-5,63} \quad 3 \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = s = 0,0084$$

b) Al aumentar $[H^+]$ se desplaza el equilibrio $F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$ a productos disminuyendo $[F^-]$, lo que genera que el equilibrio de solubilidad también se desplace a productos haciendo que la solubilidad de FeF_2 sea mayor.

Unidad 9 – Equilibrio Ácido-Base

Problema 1

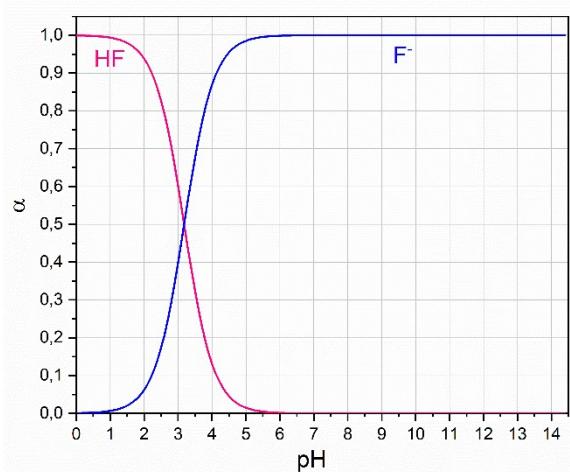
Ordená las siguientes soluciones en orden decreciente de acidez (según el pH que esperás para ellas), fundamentando cualitativamente (esto es, sin realizar cálculos) tu respuesta:
Ácido fórmico (HFor) 0,05 M; HNO_3 1×10^{-8} M; HNO_3 0,05 M.

Datos: pK_a HFor = 3,74

Problema 2

A la derecha se muestra el diagrama de especiación del ácido fluorhídrico. El siguiente párrafo contiene uno o más planteo/s incorrecto/s. Explicá brevemente en qué consiste/n ese/os error/es:

“El par HF/F⁻ será un buen regulador a pH 7 ya que, a ese pH, el α de F⁻ vale prácticamente 1”



Problema 3

Se prepara una solución acuosa 0,03 M de benzoato de sodio (abreviado como NaBz).

- Escribí la reacción del Bz⁻ (benzoato) con agua, señalando los pares ácido base conjugados.
- Calculá el pH de dicha solución, explicando las aproximaciones que realices en el cálculo.

Datos: pK_a HBz = 4,20

Algunas fórmulas y algunos datos

$$pK_w = 14$$

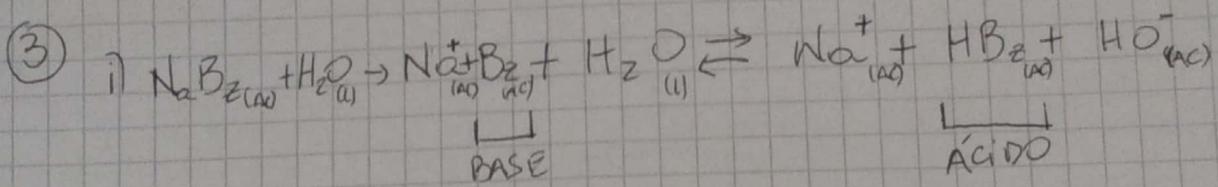
$$pH = p K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right)$$

① PODEMOS COMPARAR DIRECTAMENTE LOS ÁCIDOS, SIN REALIZAR CALCULOS, COMPARANDO ÚNICAMENTE EL pK_a Y LA CONCENTRACIÓN, YA QUE EN LOS TRES CASOS SON MONOPROTÓTICOS.

LA MÁS ÁCIDA DE LAS TRES ES HNO_3 0,05 M DADO QUE ES UN ÁCIDO FUERTE.

LUEGO VEN SI SIGUIE $HFOR$ 0,05 M QUE PRESENTA LA MISMA CONCENTRACIÓN, PERO ES UN ÁCIDO DÉBIL (NO SE DISOCIA COMPLETAMENTE) FINALMENTE HNO_3 1. 10^{-3} M PRESENTA UNA CONCENTRACIÓN TAN BAJA, QUE SU PH VA A SER NEUTRO ($[H^+] = 1,1 \cdot 10^{-7}$ M A 25°C).

② Si bien es cierto que a pH 7 el α de F^- vale prácticamente 1 (línea azul en el diagrama de especiación), es incorrecto que el par HF/F⁻ sea un buen regulador a ese pH. Esto es debido a que un buen buffer requiere concentraciones similares (y altas) de ambas especies. Para el caso del par HF/F⁻ esto si sucede en torno a pH ≈ 3 (entre pH 4 y 5), donde se cruzan las curvas de HF y F⁻ (de hecho, en ese punto $pH = pK_a$ y $\alpha = 0,5$ para ambas especies).



BALANCE DE MASO

$$(\text{B}_2\text{O}_5^-)_0 = 0,03 \text{ M} = (\text{HB}_2\text{O}_5^-) + (\text{B}_2\text{O}_5^-) = (\text{Na}^+)$$

BALANCE DE CARGAS

$$(\text{Na}^+ + \text{H}^+) = (\text{B}_2\text{O}_5^-) + (\text{HO}^-)$$

↑
ES UNA BASE

EQUILIBRIOS

$$K_B = \frac{(\text{HB}_2\text{O}_5^-)(\text{HO}^-)}{(\text{B}_2\text{O}_5^-)} = 10^{-9,8} = 10^{-14 - \text{pK}_a}$$

$$K_w(25^\circ\text{C}) = (\text{H}^+) \cdot (\text{HO}^-)$$

A PARTIR DE LOS PUNTOS DEL BM Y PC

Y DEL DESPRECIO DE (H^+) , SI IGUALO LAS EXPRESIONES DE (Na^+) LLEGÓ A QUE $(\text{HB}_2\text{O}_5^-) = (\text{HO}^-)$,

llegó

$$K_B = \frac{(\text{HO}^-)^2}{0,03 \text{ M} - (\text{HO}^-)} \Rightarrow 0 = (\text{HO}^-)^2 + K_B(\text{HO}^-) - K_B \cdot 0,03 \text{ M}$$

$$(\text{HO}^-) = 2,18 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad (\text{ÚNICA RESPUESTA CON SENTIDO})$$

POR ende $\text{pOH} = -\log(\text{HO}^-) = 5,66$ Y $\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$

$$\boxed{\text{pH} = 8,34}$$

Ej 1) Acidez $\rightarrow \uparrow [H^+] \rightarrow \downarrow pH$

El HCl es un ácido fuerte, se disocia completamente

El HBr es un ácido débil, se disocia parcialmente según K_a .

Por lo que a iguales concentraciones $HCl 0,1M > HBr 0,1M$

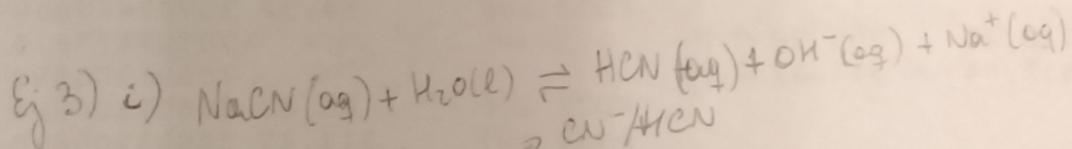
El HCl $1 \times 10^{-8} M$ genera ~~un~~ un cambio de pH infinito considerando que el agua pura posee un $[H^+]$ de $1 \times 10^{-7} M$.

Entonces $HCl 0,1M > HCl 1 \times 10^{-8} M$

(en orden ascendente
de acidez)

Ej 2) Debería decir que el par NH_3/NH_4^+ sera un buen regulador a $pH \approx 9,25$
ya que a ese pH las especies se encuentran en la misma proporción.

Para que haya amortiguación debe ~~haber~~ tener una concentración alta del par ácido/base y a su vez parecidos, lo que se da en un rango de $pH = pK_a \pm 1$,
(considerando una relación 1:10). En este caso el pK_a está alrededor de 9,25,
no 15.



Pares ácido/base $\begin{matrix} \xrightarrow{\text{CN}^-/HCN} \\ \xrightarrow{\text{H}_2O/OH^-} \end{matrix}$

ii) $pH = ? BM) 0,05 = \frac{[CN^-]_{eq}}{[HCN]_{eq}} + [HCN]_{eq}$ $[Na^+] = 0,05 M$
 BQ) $[H_3O^+]_{eq} + [Na^+] = [OH^-]_{eq} + [CN^-]_{eq} \Rightarrow [CN^-]_{eq} = 0,05 - [OH^-]_{eq}$
 $[HCN]_{eq} = [OH^-]_{eq}$
 $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ (Solución básica)

Usando $K_b = 10^{-4,79} = \frac{[HCN]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[CN^-]_{eq}}$ $= \frac{[OH^-]_{eq}^2}{0,05 - [OH^-]_{eq}}$ $\rightarrow K_b \cdot 0,05 - K_b [OH^-] - [OH^-]^2 = 0$
 \downarrow
 $[OH^-] = 8,9 \times 10^{-4} M \Rightarrow pH = 3,05$
 $\underline{pH = 10,95}$
 $\underline{[H^+] \ll [OH^-] \checkmark}$

Unidad 10 – Reacciones redox y electroquímica

Ejercicio 1:

Mediante electrólisis de una solución acuosa de $ZnSO_4$, se busca depositar 0,015 moles de cinc en una pieza metálica (que actúa como cátodo en la celda electrolítica). Escriba la hemirreacción correspondiente y calcule el tiempo de electrólisis que se requeriría si se utilizara una corriente constante de 0,8 A.

Ejercicio 2:

Dada la siguiente reacción redox: $Mg(s) + 2 H^+(ac) \rightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$

a) ¿Será espontánea en condiciones estándar a 25°C?

b) Indique qué ocurre con el ΔE de la reacción (aumenta, disminuye o se mantiene constante) si se aumenta el pH de la solución.

Justifique claramente todas sus respuestas.

Datos: $E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2,36\text{ V}$; $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\text{ V}$

Ejercicio 3:

Se construye una pila cuyas dos hemiceldas se hallan conectadas por un puente salino, tal como se muestra en el esquema de la Figura.

La hemicelda A tiene un electrodo de plata (Ag) sumergido en una solución acuosa de Ag^+ (1 M).

La hemicelda B tiene un electrodo de cinc (Zn) sumergido en una solución acuosa de Zn^{2+} (1 M).

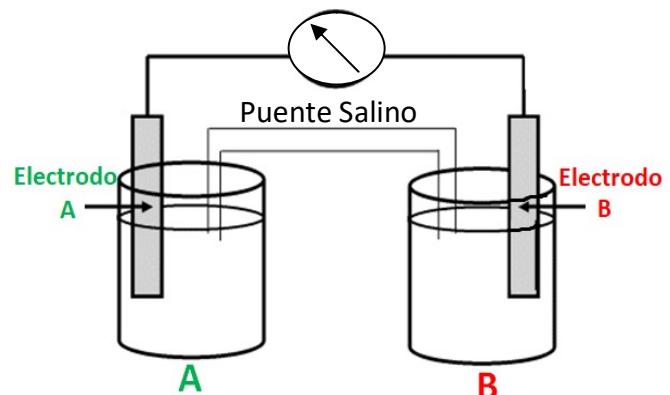
Los electrodos se conectan a través de un circuito externo.

(a) Escriba la reacción química que tiene lugar en la pila.

(b) Indique el sentido de circulación de los electrones en el circuito externo y hacia qué hemicelda migrarán los cationes del puente salino durante el funcionamiento de la pila.

Justifique claramente todas sus respuestas.

Datos: $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\text{ V}$; $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,80\text{ V}$



Algunas fórmulas y algunos datos

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (25^\circ C)$$

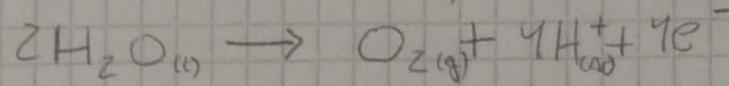
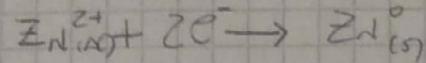
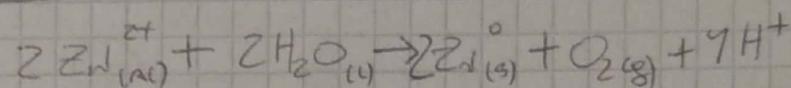
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -nF\Delta E$$

$$J = C \cdot V$$

$$q(C) = I(A) \cdot t(s) = z \cdot F$$

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K} = 8,314 \text{ C.V/mol.K}$$

UNIDAD 10① REACCIONESREACCIÓN TOTALCÁLCULO

$$\frac{0,015 \text{ moles Zn}^{\circ}}{2 \text{ moles Zn}^{2+}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{\text{mole}^-} \cdot \frac{1 \text{ SEGUNDO}}{0,8 \text{ C}} =$$

$$= 3619 \text{ SEGUNDOS} \approx 1 \text{ HORA}$$

SE REQUIERE 1 HORA DE ELECTRÓLISIS CON
 $I = 0,8 \text{ A.}$

$$\text{② } \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = 2,36 \text{ V} > 0$$

LUEGO como $\Delta E^\circ > 0$ LA REACCIÓN SERÁ
 ESPONTÁNEA EN CONDICIONES ESTÁNDAR.

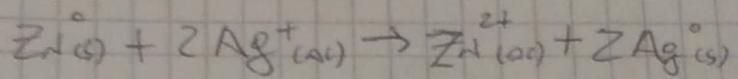
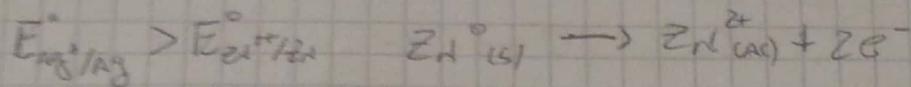
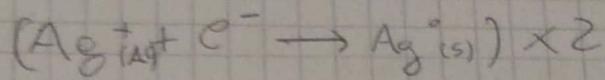
$$\Delta E = \Delta E^\circ \left(\frac{RT}{mF} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Si AUMENTA EL PH, DISMINUYE LA concentración

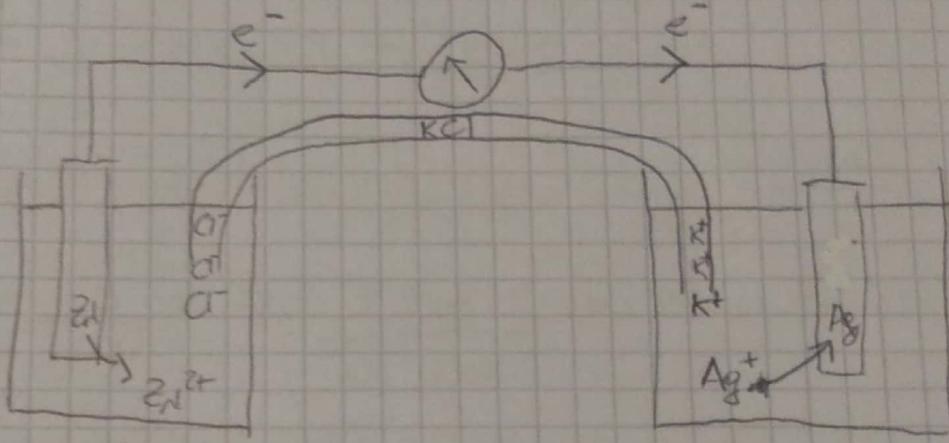
NOTA:

DE PROTONES Y, COMO ESTOS SON REACTIVO, DISMINUYE ΔE .

③ a)



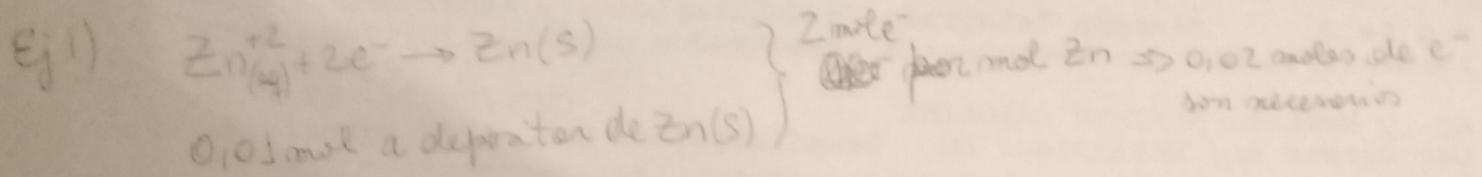
b)



B = ÁRDO
OXIDACIÓN
NEGATIVO

A = CÁTODO
REDUCCIÓN
POSITIVO

LOS ELECTRÓNENES CIRCULAN DESDE EL POLO NEGATIVO (ÁRDO) AL POSITIVO (CÁTODO). EL PUENTE SALINO AFORTARA ANIONES AL ÁRDO Y CATIONES AL CÁTODO PARA PRESERVAR LA ELECTRICO NEUTRALIDAD.



$$Q(e) = I(A) \cdot t(s) = Z \cdot F$$

$$t(s) = \frac{Z \cdot F}{I}$$

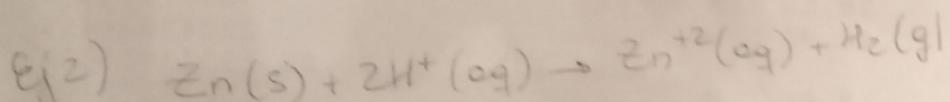
$$I = 0,8 A$$

$$F = 96500 C/mol$$

$$Z = n e^- \cdot n_{Zn}^{-2} \times 0,02 \text{ mol}$$

$$\frac{\text{''}}{Z} \quad \frac{\text{''}}{0,01 \text{ mol}}$$

$$[t(s) = \frac{96500 \text{ C/mol} \cdot 0,02 \text{ mol}}{0,8 \text{ A} (91 s)} = 2412,5 s]$$



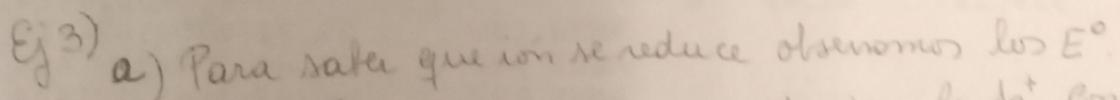
a) En condiciones estándar $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = 0 - (-0,76 V) = 0,76 V$

Como $\Delta E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ ya que $\Delta G = -nF\Delta E \Rightarrow$ Seja espontánea.

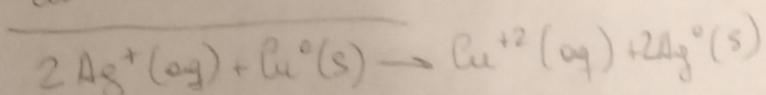
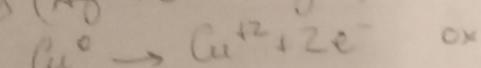
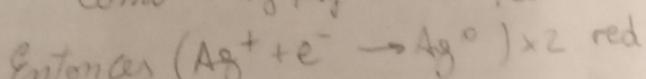
b) $Q = \frac{[Zn^{+2}] \cdot pH^2}{[H^+]^2}$, Si aumenta el pH \Rightarrow disminuye $[H^+]$
El Q sera mayor

$$\Delta E = \frac{\Delta E^\circ}{T} - \frac{0,059}{m} \cdot \ln Q$$

Cuanto mayor sea Q, mas grande sera el segundo termino y mas chico sera ΔE .



Como $E^\circ_{Ag^+/Ag} > E^\circ_{Cu^{+2}/Cu}$ se reducira la Ag^+ . Con $\Delta E^\circ = 0,8 - 0,34 = 0,46 V$



b) En el anodo se lleva a cabo la oxidación y en el cátodo la reducción
los e^- circulan del anodo al cátodo. Por lo que aíslan de la hemicelda B a la hemicelda A

Los cationes del puente salino ingresan a la hemicelda A para compensar la pérdida de Ag^+ , mientras que lasiones ingresan el anodo para compensar las cargas

Tema A