

Ejercicio 1- Conste si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones (no es necesario justificar la respuesta).

a.) Para un compuesto gaseoso su capacidad calorífica a volumen constante es igual que a presión constante

Capacidad calorífica molar a Pcte $C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$

Capacidad calorífica molar a Vcte $C_v = \frac{1}{n} \frac{dQ_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$

Falso

b.) En un proceso reversible la entropía del universo se mantiene constante.

Verdadero

c.) Una reacción con entalpía positiva y entropía positiva tenderá a ser espontánea a altas temperaturas.

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

d.) El pH de una disolución de o-fosfato potásico será básico (pKa H₃PO₄ es 2,7, 12).

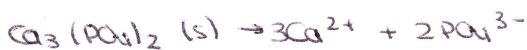


$K^+ + H_2O \rightarrow$ no reacciona, ya que proviene de una base fuerte KOH.



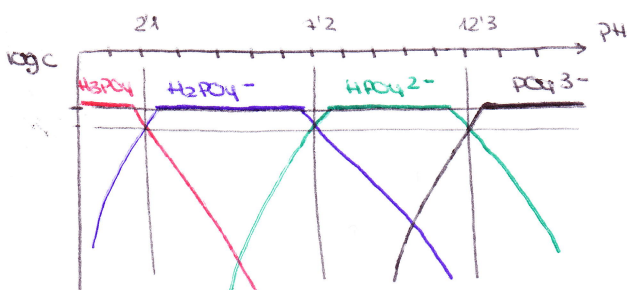
Verdadero pH > 7.

e.) La solubilidad del fosfato tricalcico es mayor a pH=5 que a pH=12.



Buscamos los pKa del H₃PO₄: pKa₁ = 2'1, pKa₂ = 7'2, pKa₃ = 12'3.

Elaboremos su diagrama logarítmico:

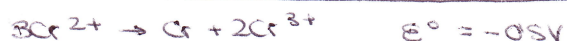
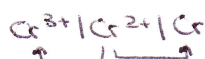


Cuando el $\text{pH} = 5$ el PO_4^{3-} se encuentra en forma de H_2PO_4^- por tanto el equilibrio se desplaza a la izquierda y la solubilidad disminuye.

Cuando el $\text{pH} = 12$ el PO_4^{3-} se encuentra en forma de HPO_4^{2-} por tanto el equilibrio también se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la solubilidad. Pero en este caso el equilibrio se desplaza menos a la izquierda que en el anterior. Por tanto, esta afirmación es falsa.

Ejercicio 2- Justificar:

a) si el Cr^{2+} se disuelve en agua ($E^\circ_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0.91\text{V}$; $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0.41\text{V}$).



$\Delta G^\circ = -nF \cdot \Delta E$ > 0 no es espontánea, por tanto no se disuelve.

b) si el E de una disolución que contiene MnO_4^- 0.01 N y Mn^{2+} 0.2 N a $\text{pH} = 2$ es mayor que el E de una disolución de las mismas especies pero a concentraciones diferentes: $\text{MnO}_4^- = 0.05\text{N}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.01\text{N}$, $\text{H}^+ = 0.2\text{N}$ ($E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.5\text{V}$).

1^{as} concentraciones

$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0.06}{n} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \rightarrow$$



$$\rightarrow E = 1.5 - \frac{0.06}{5} \cdot \log \frac{0.2}{0.01 \cdot (10^{-2})^8} = 1.29\text{V}$$

2^{as} concentraciones

$$E = 1.5 - \frac{0.06}{5} \cdot \log \frac{0.01}{0.05 \cdot (0.2)^8} = 1.35\text{V}$$

Falso, es menor.

Ejercicio 3 - El H_2 se puede obtener industrialmente a partir de la siguiente reacción:

$CO(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$. Calcular a partir de los siguientes datos:

ESPECIE	$\Delta H_f^\circ 298^\circ K$ (Kcal/mol)	$S^\circ 298^\circ K$ (cal/mol $^\circ K$)
CO	-26'41	47'4
H_2O	-57'79	45'1
CO_2	-94'05	51'1
H_2	-	31'2

Dato: $R = 2 \cdot 10^{-3}$ Kcal/K

a.) ΔH° , ΔS° e ΔG° a 298 K.

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactivos}} = (\Delta H_{H_2}^\circ + \Delta H_{CO_2}^\circ) - (\Delta H_{CO}^\circ + \Delta H_{H_2O}^\circ) =$$

$$= -94'05 - (-26'41 - 57'79) = \boxed{-9'85 \text{ Kcal/mol}}$$

$$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactivos}} = (S_{H_2} + S_{CO_2}) - (S_{CO} + S_{H_2O}) =$$

$$= (31'2 + 51'1) - (47'4 + 45'1) = \boxed{-10'2 \text{ cal/mol K}}$$

$$-9'85 \text{ Kcal/mol} = -9'85 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -9'85 \cdot 10^3 \cdot 4'18 \text{ J/mol} = -41173 \text{ J/mol}$$

$$-10'2 \text{ cal/mol K} = -10'2 \cdot 4'18 \text{ J/mol K} = -42'636 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta G = -41173 - (298 \cdot (-42'636)) = \boxed{-28467'47 \text{ J/mol}} < 0$$

la reacción es espontánea.

b.) K_p a 298 K y a 623 K.

A 298 K:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -2 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln K = \frac{-6'81}{\text{en Kcal}} \rightarrow \ln K = 11'43 \rightarrow e^{11'43} = K \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{K = 91.752'099}$$

A 623 K:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{K_{p2}}{91.752'099} = \frac{-(-9'85)}{2 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{623} - \frac{1}{298} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow \ln \frac{K_{p2}}{91.752'099} = -8'62 \rightarrow e^{-8'62} = \frac{K_{p2}}{91.752'099} \rightarrow \boxed{K_{p2} = 16'53}$$

Ejercicio 4- se prepara una disolución disolviendo 12 gramos de nitrato amónico en agua hasta completar un volumen de 1l de disolución:

Datos: K_a del ión amonio = $1 \cdot 10^{-9}$, P.A.: N=14, O=16, H=1, Na=23.

a.) Calcular la concentración de ión amonio expresada en moles $\cdot$ litro $^{-1}$ y gramos $\cdot$ litro $^{-1}$, y el pH de la disolución.

concentración expresada en gramos $\cdot$ litro $^{-1}$: $[NH_4^+] = \frac{m}{V} = \frac{12g}{1l} = \boxed{12g/l}$

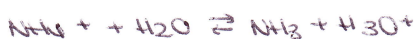
concentración expresada en moles $\cdot$ litro $^{-1}$:

$n_{NH_4^+} = \frac{m}{M_m} = \frac{12}{2 \cdot 14 + 4 + 16 \cdot 3} = 0,15 \text{ moles}$

$[NH_4^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,15}{1} = \boxed{0,15 \text{ moles/litro}}$



$NO_3^- + H_2O \rightarrow$ NO REACCIONA, ya que proviene de un ácido fuerte HNO_3 .



$[]_0$ 0,15 - - -

$\Delta []$ - x - x x

$[]_{eq}$ 0,15-x - x x

$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \rightarrow 10^{-9} = \frac{x^2}{0,15-x} \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-10} - 10^{-9}x = x^2 \rightarrow x^2 + 10^{-9}x - 1,5 \cdot 10^{-10} = 0$

$x = \frac{-10^{-9} \pm \sqrt{(10^{-9})^2 - 4(-1,5 \cdot 10^{-10})}}{2} = \frac{-10^{-9} \pm 2,45 \cdot 10^{-5}}{2} \rightarrow \begin{cases} 1,22 \cdot 10^{-5} \\ x \end{cases}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,22 \cdot 10^{-5}) = \boxed{4,91}$

b.) si se añaden 4g de hidróxido sódico a la disolución anterior (sin cambio apreciable de volumen) ¿cual será el pH final?

$n_{NaOH} = \frac{m}{M_m} = \frac{4}{23+16+1} = 0,1 \text{ moles}$

$[NaOH] = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{1l} = 0,1 M$



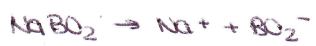
$[]_0$ 0,15 0,1 - -

$\Delta []$ 0,1 0,1 0,1 -

$[]_{eq}$ 0,05 - 0,1

$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]} = 9 + \log \frac{0,05}{0,1} = \boxed{8,69}$

C) Si se añade el moles de NaBO_2 a la disolución inicial ¿se producirá reacción?



dato: $\text{pK}_a \text{HBO}_2 = 9$



$$K_a = \frac{[\text{HBO}_2][\text{NH}_3]}{[\text{BO}_2^-][\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-9}}{10^{-9}} = 1 \text{ equilibrio químico.}$$