

PROBLEMA Nº2
GALICIA 1995
QUÍMICA

-1-

La constante de disociación clásica del ácido propiónico es, a 25°C, $1,34 \cdot 10^{-5}$ mientras que las conductividades molares límite de los iones hidrógeno y propionato son, respectivamente, 349,8 y 35,8 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Calcular la resistividad de una disolución 0,100M de ácido propiónico.

• Solución:

* Denotaremos por: $\alpha \rightarrow$ grado de disociación.

Λ = conductividad molar del electrolito débil con concentración inicial C_0 (en nuestro caso $C_0 = 0,100 \text{M}$).

Λ_0 = conductividad molar límite del electrolito débil a dilución infinita (concentración $\rightarrow 0$).

λ_0^+ = conductividad molar límite del catión a dilución infinita ($C \rightarrow 0$).

λ_0^- = " " " anión a dilución infinita ($C \rightarrow 0$).

* Aplicamos la ley de migración independiente de los iones (Kohlrausch): $\Lambda_0 = \nu^+ \lambda_0^+ + \nu^- \lambda_0^-$
 $\nu^+, \nu^- \rightarrow$ coeficientes estequiométricos del catión y del anión en la reacción de disociación. En nuestro caso, la disociación del ácido monocarboxílico es: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + \text{H}^+$

ácido monocarboxílico es: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + \text{H}^+$

y por lo tanto $\nu^+ = \nu^- = 1 \Rightarrow \Lambda_0 = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Prop}^-} = 349,8 + 35,8$

$\therefore \Lambda_0 = 385,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
 $\text{S Siemens} = \text{ohm}^{-1} = \Omega^{-1}$

* Asumiendo disolución diluida con factores de actividad unidad:
 $\text{H Prop} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Prop}^-$ $\left\{ \begin{array}{l} K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{Prop}^-]}{[\text{H Prop}]} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1-\alpha)} \therefore K_A = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} \end{array} \right. \Rightarrow$

$\begin{array}{ccc} [\text{J}_0] & C_0 & \\ [\text{J}_\text{eq}] & C_0(1-\alpha) & C_0 \alpha \quad C_0 \alpha \end{array}$

\Rightarrow De la ley de dilución de Ostwald despejamos α , pero antes caemos en la cuenta de que K_A es muy pequeña $\Rightarrow 1-\alpha \approx 1 \Rightarrow$

$\Rightarrow K_A \approx C_0 \alpha^2 \therefore \alpha \approx \sqrt{\frac{K_A}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{0,100}} = 0,01161895$. Sustituyendo en

la ley de dilución de Ostwald comprobamos que el error no llega al 0,6% (si resolvemos la ecuación de 2º grado $\Rightarrow \alpha = 0,011552146$)

* Siguiendo a Arrhenius, si consideramos las movilidades iónicas independientes de la concentración (es decir, las λ constantes),

lo cual es solo una aproximación, llegamos a que $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$

Despejando de la ecuación aproximada de Arrhenius la conductividad molar de la disolución de nuestro electrolito:

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 = 0,01161895 \cdot 385,6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = 4,48026712 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Entonces la conductividad específica de la disolución será:

$$\kappa = c_0 \Lambda = 0,100 \frac{\text{moles}}{\text{dm}^3} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3} \cdot 4,48026712 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = 4,48026712 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

(recordemos $R = \rho \frac{l}{S}$)

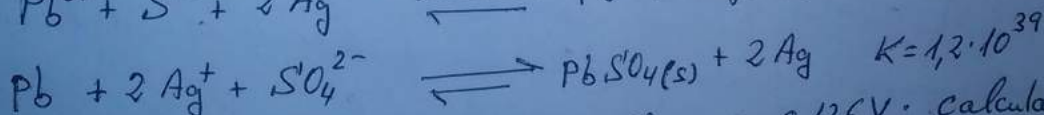
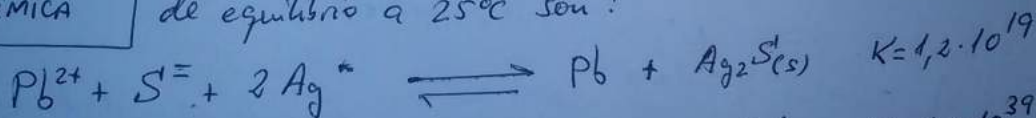
Por lo tanto, la resistividad específica, ρ , de la disolución será su inversa: $\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{4,48026712 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}} = 2232,009774 \Omega \cdot \text{cm}$

Utilizando el S.I (pasando los cm a m) y respetando ~~escrupulosamente~~ las cifras significativas de los datos que nos dan, la respuesta será $2232,009774 \Omega \cdot \text{cm} \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{cm}} \Rightarrow \boxed{\rho = 22,3 \Omega \cdot \text{m}}$

Haciendo el cálculo de igual manera pero sin utilizar la aproximación $1 - \alpha \approx 1$ sale $\rho = 22,4 \Omega \cdot \text{m}$.

PROBLEMA N°3
GALICIA 1995
QUÍMICA

Se construyen dos celdas electroquímicas cuyas reacciones globales y las correspondientes constantes de equilibrio a 25°C son:



Sabiendo que $E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,356 \text{ V}$ y $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$; calcular el valor del producto de solubilidad del Ag_2S a 25°C. Si la f.e.m. de la 2ª celda es 0,890 y la concentración de Ag_2SO_4 en disolución es 0,001 molar. Determinar el coeficiente de actividad iónica media del Ag_2SO_4 .

Solución:

* El potencial de una celda electroquímica viene dado por la ecuación de Nernst: $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$; donde E° es el potencial estándar, Q es el cociente de reacción, es decir, una expresión

igual que la constante de equilibrio, pero en la que las concentraciones (o mejor, las actividades) no son las de equilibrio; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ es la constante de Faraday; n , los electrones que se transfieren en la reacción; ~~R~~ $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ la constante de los gases perfectos y T (en nuestro caso, $T = 25 + 273,15 = 298,15 \text{ K}$) la temperatura absoluta.

El potencial de la celda se anula cuando la reacción correspondiente ha alcanzado el equilibrio (la pila se agota).

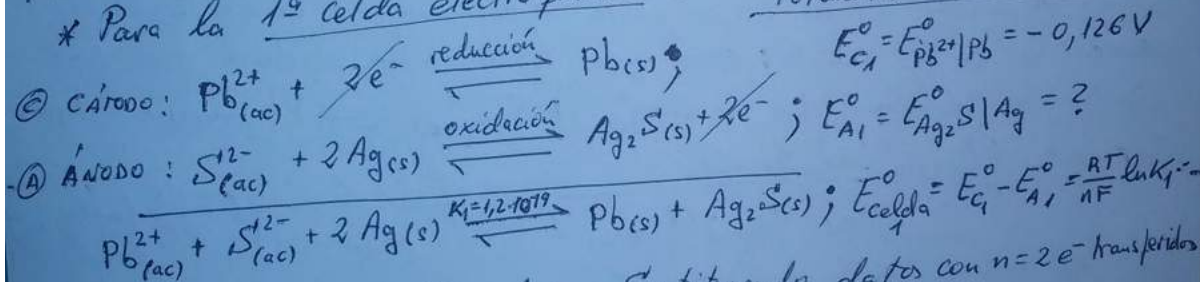
En estas condiciones el cociente de reacción, Q , es igual a la constante de equilibrio, K , y la ecuación de Nernst queda:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K = 0; \text{ expresión que podemos reordenar como:}$$

$$\left| E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \right|; \text{ la cual podemos aplicar a cada celda.}$$

* Para la 1ª celda electroquímica:

Potenciales estándar de reducción

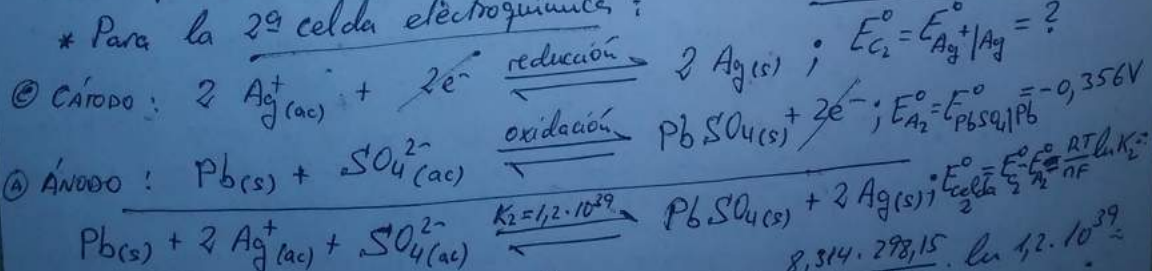


$$\therefore E_{\text{A}_1}^{\circ} = E_{\text{Ag}_2\text{S}|\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{C}_1}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K_1 \text{ . Sustituyendo datos con } n = 2e^- \text{ transferidos}$$

$$E_{\text{A}_1}^{\circ} = E_{\text{Ag}_2\text{S}|\text{Ag}}^{\circ} = -0,126 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \ln 1,2 \cdot 10^{-19} = -0,690326519 \text{ V} = \underline{\underline{-0,69 \text{ V}}}$$

* Para la 2ª celda electroquímica:

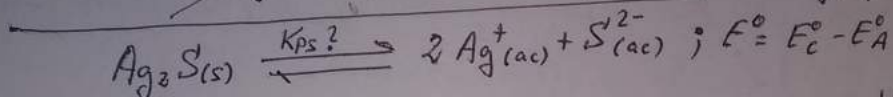
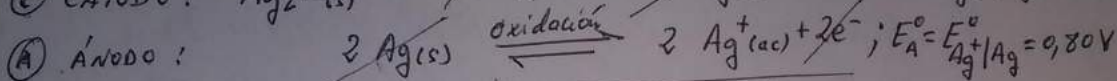
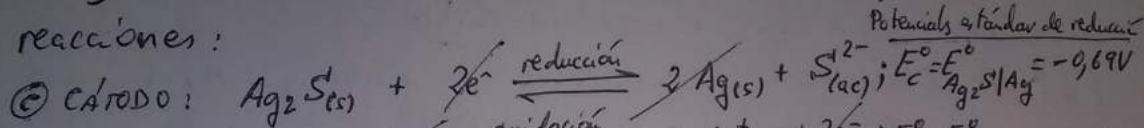
Potenciales estándar de reducción



$$\therefore E_{\text{C}_2}^{\circ} = E_{\text{A}_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln K_2 \therefore E_{\text{C}_2}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}}^{\circ} = -0,356 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \ln 1,2 \cdot 10^{39}$$

$$\therefore E_{\text{C}_2}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}}^{\circ} = 0,799889136 \text{ V} = \underline{\underline{0,80 \text{ V}}}$$

* El equilibrio de precipitación del sulfuro de plata puede considerarse como combinación de las siguientes semi-reacciones:



$$E^\circ = -0,690326519 - 0,799889136 = -1,490215655\text{V} = -1,49\text{V}$$

* Cuando se alcanza el equilibrio $K = K_{\text{ps}}$ = producto de solubilidad en nuestra ecuación, además de la de Nernst:

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{ps}} \therefore K_{\text{ps}} = e^{\frac{nFE^\circ}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot (-1,490215655)}{8,314 \cdot 298,15}}$$

$$\therefore K_{\text{ps}} = 4,15 \cdot 10^{-51}$$

* Para responder a la 2ª pregunta aplicamos la ecuación de Nernst a la 2ª celda; asumiendo actividades unidad para las sustancias sólidas: $\text{Pb(s)} + 2\text{Ag}_{(\text{ac})}^+ + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{Ag(s)}$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{PbSO}_4(\text{s})} \cdot a_{\text{Pb(s)}}}{a_{\text{Pb(s)}} \cdot a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \right)$$

* En el estudio de electrolitos, la composición se expresa casi invariablemente en molalidades, junto con la convención de que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad a dilución infinita. Aunque nos dan como dato la molaridad de Ag_2SO_4 , puesto que es muy baja $0,001\text{M}$, tomaremos como buena aproximación que es igual a la molalidad, entonces podemos escribir: $a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ag}^+}^2 [\text{Ag}^+]^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^3 [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$.

Teniendo en cuenta que las cantidades iónicas medias son medias geométricas de las cantidades iónicas individuales: $\gamma_{\pm}^2 \cdot \gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^3 \Rightarrow$

$\Rightarrow a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^3 [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$. Sustituyendo en la ecuación de Nernst, despejamos el coeficiente de actividad iónica media pedido:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \gamma_{\pm}^3 [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] \right\}; \gamma_{\pm}^3 [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = e^{\frac{nF(E-E^\circ)}{RT}}$$

$\therefore \gamma_{\pm} = \left\{ \frac{e^{\frac{nF(E-E^\circ)}{RT}}}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]} \right\}^{1/3}$ Suponemos electrolito fuerte para calcular las concentraciones de los iones: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{fuerte}} 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ Entonces

luego $[\text{Ag}^+] = 0,002\text{M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,001\text{M}$.

Sustituyendo datos, calculamos el coeficiente de actividad iónica media (el único medible) del Ag_2SO_4 ($f_{\text{em}} = E = 0,890 \text{ V}$)

$$\gamma_{\pm} = \left\{ \frac{e^{\frac{2 \cdot 96485}{8,314 \cdot 298,15} (0,890 - 1,155889136)}}{0,002^2 \cdot 0,001} \right\}^{1/3} \quad \left\{ \begin{array}{l} E^{\circ} = E_{\text{C}_2}^{\circ} - E_{\text{A}_2}^{\circ} = 0,799889136 - \\ - (-0,356) = 1,155889136 \end{array} \right.$$

$\gamma_{\pm} = 0,635115124$. Teniendo en cuenta las cifras significativas la respuesta será: $\boxed{\gamma_{\pm} = 0,635}$

PROBLEMA Nº4
GALICIA 1995
QUÍMICA

Una sustancia desconocida A, de composición centesimal 62,07% de carbono, 10,34% de hidrógeno y 27,59% de oxígeno, al reaccionar con nitrato de plata produce una sustancia B, que enrojece el papel de tornasol y se forma plata. Cuando A reacciona con tetrahidruro de aluminio y litio se produce una sustancia C, de composición centesimal 60,00% de carbono, 26,67% de oxígeno y 13,33% de hidrógeno. Al tratar C con ácido sulfúrico a 180° , se obtiene un compuesto D, que reacciona con dihidrógeno, dibromo y agua en medio ácido. En la última reacción se obtiene un compuesto E que, cuando reacciona con ácido crómico, produce una sustancia F. La composición centesimal de F es la misma que la de A, pero no reacciona con el nitrato de plata. El vapor de esta sustancia tiene una densidad doble que la del aire. La masa molar media del aire es 28,96 g.

Identifica: A, B, C, D, E y F.

Solución:

La fórmula empírica, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, de (A) será:

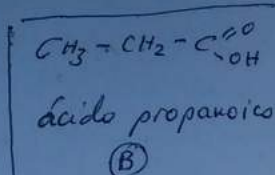
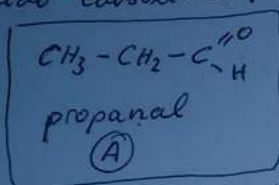
$$\frac{62,07\%}{12 \text{ g/mol}} = 5,1725 \text{ mols de C} \Rightarrow x = \frac{5,1725}{1,724375} \approx 3$$

$$\frac{10,34\%}{1 \text{ g/mol}} = 10,34 \text{ mols de H} \Rightarrow y = \frac{10,34}{1,724375} \approx 6$$

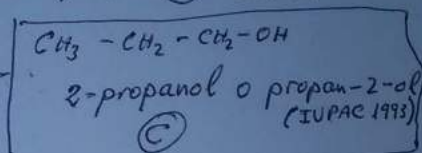
$$\frac{27,59\%}{16 \text{ g/mol}} = 1,724375 \text{ mols de O} \Rightarrow z = 1$$

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; vamos a suponer que coincide con su fórmula molecular. La formación del espejo de plata nos indica que (A) se oxida, a (B) que es un ácido pues tiene de rojo el tornasol. Todo cuadra con que (A) sea

~~análisis elemental~~ un aldehído y (B) el correspondiente ácido carboxílico:



Por otro lado, los aldehídos como (A) se reducen a alcoholes primarios con LiAlH_4 . Entonces tenemos que el compuesto (C) será:



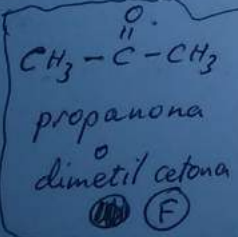
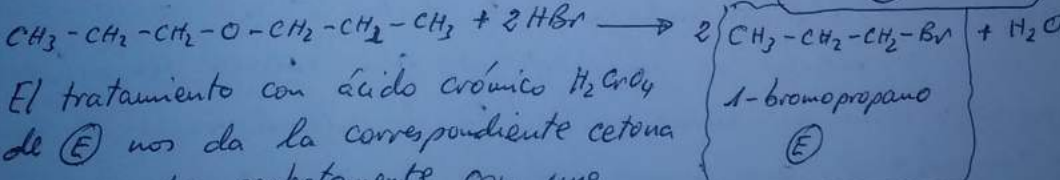
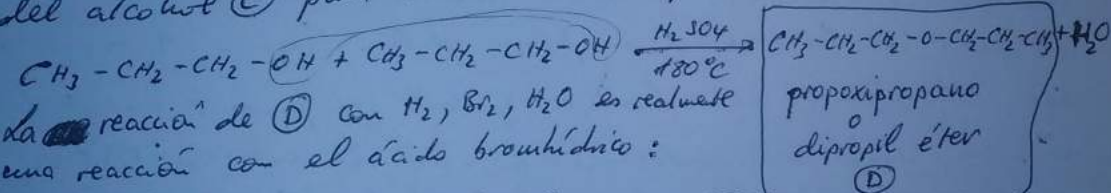
Comprobamos que la fórmula empírica de (C) coincide con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

$$\frac{60\%}{12 \text{ g/mol}} = 5 \text{ mols de C} \Rightarrow x = \frac{5}{4,666875} \approx 1$$

$$\frac{26,67\%}{16 \text{ g/mol}} = 1,666875 \text{ mols O} \Rightarrow z = 1$$

$$\frac{13,33\%}{1 \text{ g/mol}} = 13,33 \text{ mols de H} \Rightarrow y = \frac{13,33}{4,666875} \approx 8$$

El tratamiento de (C) con sulfúrico en caliente produce una deshidratación del alcohol (C) para obtener el correspondiente éter simétrico (D):



Utilizando la ecuación de los gases perfectos:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\frac{\rho_{\text{prop}}}{\rho_{\text{aire}}} = \frac{\frac{PM_{\text{prop}}}{RT}}{\frac{PM_{\text{aire}}}{RT}} \quad \text{Si } \rho_{\text{prop}} = 2\rho_{\text{aire}} \Rightarrow M_{\text{prop}} = 2M_{\text{aire}} \\ M_{\text{prop}} = 3 \cdot 12 + 6 + 16 = 58 \text{ g/mol} \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$$

$\frac{M_{\text{prop}}}{M_{\text{aire}}} = \frac{58}{28,96} \approx 2 \Rightarrow$ lo que confirma nuestra hipótesis inicial para (A) de 3 átomos de C, es decir, que las fórmulas empíricas coinciden con las moleculares y no tenemos que modificar la fórmula de ningún compuesto.