

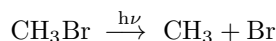
PRUEBAS EBAU QUÍMICA

Juan P. Campillo Nicolás

1 de octubre de 2017

1. EL ÁTOMO. ENLACE QUÍMICO.

1. El bromometano (o bromuro de metilo) se utilizaba como plaguicida hasta su prohibición en muchos países, a partir del año 2000, debido a que genera radicales de bromo (Br) que participan en el proceso de reducción de la capa de ozono en la estratosfera. En esta capa de la atmósfera puede producirse la siguiente reacción de fotodisociación:



- a) Calcule la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética capaz de romper el enlace C—Br en una molécula de bromometano b) Defina el término orbital atómico según el modelo ondulatorio del átomo. Escriba la configuración electrónica del átomo de bromo e indique los números cuánticos del electrón más externo de este átomo. Datos: Energía de enlace C—Br: 276 kJ mol^{-1} . Número de Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23}$. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Constante de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$. Número atómico: $Z (\text{Br}) = 35$.

Respuesta:

- a) La energía individual de un enlace es:

$$E_{\text{enlace}} = \frac{2,76 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,58 \cdot 10^{-19} \text{ J/enlace}$$

La frecuencia de la radiación necesaria para romper ese enlace es:

$$h\nu = 4,58 \cdot 10^{-19} \quad \nu = \frac{4,58 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 6,91 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

la longitud de onda será:

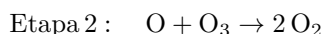
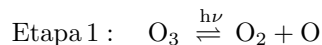
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{6,91 \cdot 10^{14}} = 4,34 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

- b) Un orbital atómico es una función que representa una región del espacio donde la probabilidad de que se encuentre el electrón, con un determinado estado de energía, es elevada. La configuración electrónica del átomo de bromo es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. Los números cuánticos del electrón más externo son: $n = 4$; $l = 1$; $m = 1, 0 \text{ o } -1$, y $s = +1/2 \text{ o } -1/2$

2. ESTEQUIOMETRÍA.

3. CINÉTICA DE REACCIONES.

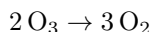
1. El ozono, una sustancia que actúa como filtro para las radiaciones solares, se puede descomponer en oxígeno, en la estratosfera, mediante un proceso exotérmico que consta de las dos etapas elementales siguientes:



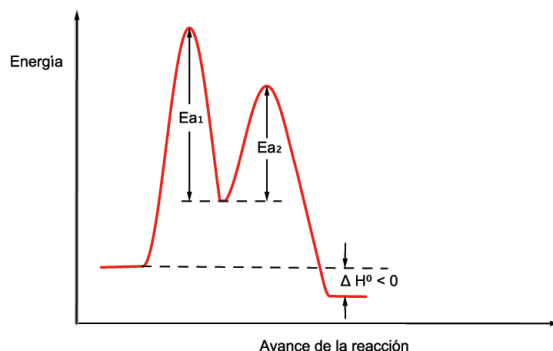
A 300 K de temperatura, las energías de activación son $103,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 1, y $17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 2. a) Escriba la reacción global del proceso de descomposición del ozono. Haga una representación gráfica aproximada, que muestre la energía en función de la coordenada de reacción, e indique las energías de activación y la variación de entalpía de la reacción, b) A partir del modelo del estado de transición (o complejo activado), explique el concepto de energía de activación, y justifique cuál de las dos etapas de la descomposición del ozono es la más lenta.

Respuesta:

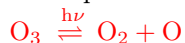
a) la reacción global es:



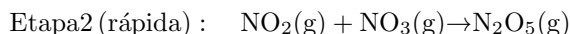
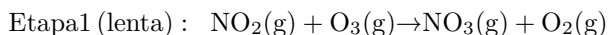
La representación gráfica podría ser la siguiente:



b) En una reacción química, al pasar de los reactivos a los productos existe un estado intermedio entre ambos, que se denomina complejo activado, de mayor energía que reactivos y productos. La energía de activación es la energía que hay que suministrar a los reactivos para alcanzar el estado de transición. La etapa más lenta corresponderá a la que posea una mayor energía de activación, es decir, al proceso:



2. El dióxido de nitrógeno es un gas contaminante que se forma en las reacciones de combustión a alta temperatura. El dióxido de nitrógeno reacciona con el ozono presente en la atmósfera según la reacción química siguiente: $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Diversos estudios experimentales han concluido que, a una determinada temperatura, esta reacción sigue una cinética de primer orden, tanto respecto al dióxido de nitrógeno, como al ozono. a) Escriba la ecuación de velocidad de la reacción. Explique razonadamente en qué unidades se expresan la velocidad de reacción y la constante de velocidad de esta reacción. b) Para esta reacción se propone un mecanismo constituido por las dos etapas elementales siguientes.:



Justifique que este mecanismo concuerda con los estudios cinéticos experimentales. A partir del modelo cinético de colisiones, explique razonadamente cuál de las dos etapas tendrá una mayor energía de activación, y cómo influye la temperatura en la velocidad de la reacción.

Respuesta:

a) La ecuación de velocidad será la siguiente:

$$v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$$

La velocidad de reacción se expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, puesto que, para una reacción del tipo $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, la velocidad puede expresarse como: $v = \frac{d[\text{A}]}{dt}$. La constante de velocidad, puesto que se cumple:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2][\text{O}_3]}$$

se expresará en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

b) Puesto que la etapa lenta es la determinante de la velocidad de la reacción, dicha velocidad se expresará en función del proceso elemental lento, es decir: $v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$, por lo que el mecanismo es

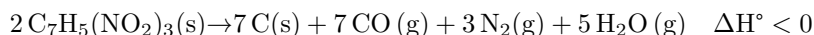
compatible con los estudios cinéticos experimentales.

Según la teoría de colisiones, la energía de activación será tanto mayor cuanto más lento sea el proceso, por lo que la primera etapa (lenta) tendrá una mayor energía de activación.

La temperatura influirá en la velocidad de la reacción, pues afecta a la energía cinética de las moléculas, aumentando su valor y favoreciendo el número de choques eficaces, con lo que la velocidad **aumenta** con la temperatura.

4. TERMOQUÍMICA.

1. El trinitrotolueno (TNT) es un explosivo muy potente que, en relación con la nitroglicerina, presenta la ventaja de ser más estable en caso de impacto o rozamiento. La descomposición explosiva del TNT se puede representar mediante la siguiente ecuación química:



a) Calcule el calor a presión constante producido al hacer explotar 2,27 kg de TNT en condiciones estándar y a 298 K. b) Justifique si la variación de entropía estándar de esta reacción (ΔS°) es positiva o negativa, y cómo influye la temperatura en la espontaneidad de esta reacción. Suponga que la entalpía y la entropía no varían en función de la temperatura. Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0. Entalpías estándar de formación a 298 K: ΔH_f° (TNT, s) = $-364,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f° (CO, g) = $-110,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f° (H₂O, g) = $-241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) La variación de entalpía de la reacción será la siguiente:

$$\Delta H^\circ = 5 \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 7 \Delta H^\circ(\text{CO}_2) - 2 \Delta H^\circ(\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3)$$

$$\Delta H^\circ = 5(-241,6) + 7(-110,3) - 2(-364,1) = -1251,9 \text{ kJ}$$

teniendo en cuenta que la masa molecular del TNT es 227, 3l número de moles en 2,27 kg será: $n = 2270/227 = 10$. Así pues, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{2 \text{ moles TNT}}{10 \text{ moles TNT}} = \frac{-1251,9 \text{ kJ}}{x \text{ kJ}} \quad \text{Obteniéndose } x = \mathbf{6259,5 \text{ kJ}}$$

b) La variación de entropía estándar es **positiva**, debido a la presencia de un mayor número de moles de sustancias gaseosas entre los productos que entre los reactivos, lo que se traduce en un aumento en el grado de desorden y, por tanto, de entropía.

La reacción es exotérmica, por lo que $\Delta H^\circ < 0$, y, por otra parte, ΔS° es positiva. Por tanto, la expresión de la energía libre de Gibbs:

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

Tendrá siempre un valor negativo, **independientemente de la temperatura**. La reacción será, en todos los casos, **espontánea**.

2. La descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio se utiliza en la fabricación de pan, porque el dióxido de carbono que desprende produce pequeñas burbujas en la masa lo que hace que esta «suba» al colocar el pan en el horno. La reacción ajustada que tiene lugar es la siguiente: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Justifique, haciendo los cálculos necesarios, que la reacción absorbe calor si tiene lugar a presión constante. b) Suponiendo que la reacción se produzca a volumen constante, ¿la cantidad de calor absorbida será igual, mayor o menor? Justifique la respuesta cualitativamente. Nota: Suponga que la reacción tiene lugar siempre en condiciones estándar y a 298 K. Datos: Entalpías estándar de formación a 298 K: ΔH_f° (Na₂CO₃, s) = $-1131,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f° (NaHCO₃, s) = $-947,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f° (CO₂, g) = $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f° (H₂O, g) = $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) La variación de entalpía para la descomposición del hidrogenocarbonato de sodio es la siguiente:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{Na_2CO_3}^0 + \Delta H_{CO_2}^0 + \Delta H_{H_2O}^0 - 2 \Delta H_{NaHCO_3}^0$$

Sustituyendo valores, tendremos:

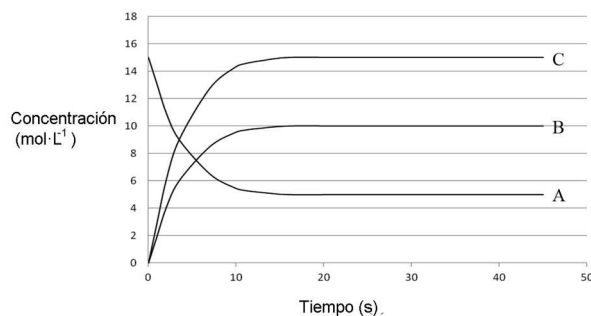
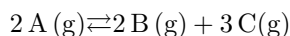
$$\Delta H^0 = -1131,0 - 393,5 - 241,8 - 2(-947,7) = +129,1 \text{ kJ}$$

La reacción a presión constante es endotérmica, es decir, absorbe calor ($Q_P = \Delta H^0$)

b) Si la reacción se produce a volumen constante, teniendo en cuenta que: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ y que ΔH es el calor a presión constante, y ΔU el calor a volumen constante, podremos poner: $Q_P = Q_V + P\Delta V = Q_V + RT\Delta n$. Al ser $\Delta n = 2$, el calor a volumen constante será **menor** que el calor a presión constante.

5. EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. Experimentalmente, se ha realizado el seguimiento de la una reacción en fase gaseosa, en un recipiente cerrado y a una temperatura de 300 K



En el anterior gráfico podemos ver los cambios de concentración de las tres sustancias gaseosas, A, B y C en función del tiempo. a) Justifique cuáles serán las concentraciones de A, B y C en el equilibrio, y calcule la constante de equilibrio en concentraciones (K_c) y la constante de equilibrio en presiones (K_p) de esta reacción a 300 K. b) Teniendo las sustancias A, B y C en equilibrio a 300 K. Cómo se modificarán la constante de equilibrio en concentraciones y la masa de la sustancia A si aumentamos el volumen del recipiente, manteniendo la temperatura? Razone las respuestas Dato: Constante universal de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

Analizando la anterior representación gráfica, veremos que en el equilibrio, las concentraciones son:

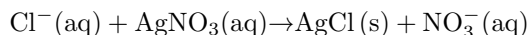
$$[A] = 5 \text{ M} \quad [B] = 10 \text{ M} \quad [C] = 15 \text{ M}$$

Con lo que la constante de equilibrio tendrá el valor:

$$K_c = \frac{[B]^2 [C]^3}{[A]^2} = \frac{10^2 \cdot 15^3}{5^2} = 13500$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 13500 (0,082 \cdot 300)^3 = 2 \cdot 10^8$$

- b) La constante de equilibrio **no variará** si se mantiene constante la temperatura. Según el Principio de Le Chatelier, al aumentar el volumen, el equilibrio se desplazará hacia donde mayor sea el número de moles gaseosos, es decir, hacia la derecha. Por tanto, la masa de A **disminuirá**.
2. La salinidad de las aguas oceánicas determina las condiciones de vida de los organismos marinos, y varía en función de las características de cada océano. La determinación de la salinidad se realiza midiendo un parámetro del agua de mar, tal como la conductividad eléctrica o la concentración de ion cloruro. Este último parámetro se mide mediante una valoración del ion cloruro con nitrato de plata (AgNO_3):



- a) Cuando valoramos 20,0 mL de agua de mar, hemos necesitado 23,5 mL de una disolución de nitrato de plata 0,265 M para llegar al punto final de la valoración. Calcule la salinidad del agua de mar, expresada como concentración de NaCl en g L^{-1} . b) Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad del cloruro de plata, y determine la solubilidad a 25 °C, expresada en mol L^{-1} . Justifique si la solubilidad del cloruro de plata aumenta, disminuye o se mantiene en una disolución acuosa concentrada de KCl. Datos: Masa molecular relativa del NaCl = 58,5. Constante del producto de solubilidad del AgCl a 25 °C: $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$

Respuesta:

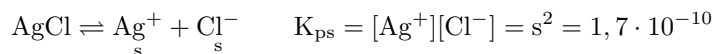
- a) Igualando el número de moles de nitrato de plata con el de cloruro de sodio, tendremos:

$$23,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,265 = 20 \cdot 10^{-3} M$$

Despejando, obtenemos: $M = 0,311$. La masa de NaCl se despeja de:

$$M = \frac{m/P_m}{1} = \frac{m/58,5}{1} \quad m = 18,21 \text{ por lo que la concentración es : } c = 18,21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

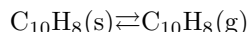
- b) La ecuación del equilibrio de solubilidad es:



Siendo, por tanto, la solubilidad: $s = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En una disolución acuosa concentrada de KCl, la solubilidad disminuye, a causa del efecto del ion común, en este caso, el Cl^-

3. El naftaleno sólido, $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$, se sublima en condiciones ambientales de presión y temperatura, y por ello puede ser utilizado para fumigar espacios cerrados. El proceso de sublimación es el siguiente:



Con K_c (a 298 K) = $4,29 \times 10^{-6}$ y ΔH° (a 298 K) = 72,0 kJ mol⁻¹ a) Introducimos 0,64 g de naftaleno en un recipiente cerrado de 20,0 L, a una temperatura de 298 K. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en concentraciones (K_c) del equilibrio heterogéneo para el proceso de sublimación del naftaleno, y calcule qué porcentaje en masa de naftaleno se habrá sublimado cuando se alcance el equilibrio b) ¿De qué signo es la variación de entropía estándar (ΔS°) del proceso de sublimación del naftaleno? ¿Qué efecto tiene la temperatura sobre la espontaneidad de este proceso? Justifique las respuestas. Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0.

Respuesta:

- a) La constante de equilibrio K_c tendrá la siguiente expresión:

$$K_c = [\text{C}_{10}\text{H}_8]$$

Puesto que se trata de un equilibrio heterogéneo, K_c depende solamente de la concentración del naftaleno en estado gaseoso. Para hallar el porcentaje en masa del naftaleno sublimado, debemos calcular el número de moles iniciales de éste:

$$n_0 = \frac{0,64}{128} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Puesto que $[C_{10}H_8] = Kc = 4,29 \times 10^{-6}$, el número de moles de naftaleno gaseoso en el equilibrio es:

$$n = 4,29 \cdot 10^{-6} \cdot 20 = 8,58 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

El porcentaje en masa de naftaleno sublimado es:

$$\% = \frac{8,58 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} 100 = 1,72$$

b) Puesto que en la sublimación aumenta el desorden del sistema, al pasar de estado sólido a gaseoso, la variación de entropía estándar será **positiva**.

La espontaneidad del proceso depende de la variación de energía libre:

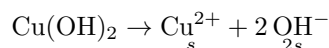
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por tanto, al ser ΔS positiva, un aumento de temperatura **tenderá a favorecer la espontaneidad** el proceso de sublimación, puesto que el valor de ΔG disminuirá.

4. Las soluciones parenterales son soluciones farmacológicas que se administran mediante una inyección. Cuando se utiliza en el tratamiento de unos determinados enfermos, esta solución debe contener oligoelementos, como, por ejemplo, el ion Cu^{2+} ; en este caso, es muy importante evitar la precipitación del hidróxido de cobre (II) en la sangre. a) Escriba el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cobre (II) y calcule su solubilidad a $25^\circ C$, expresada en $mol\ L^{-1}$. b) Si el pH de la sangre es 7,4, calcule cuál es la concentración mínima de iones cobre (II) que puede haber en la sangre para evitar la precipitación del hidróxido de cobre (II). Datos: Constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) a $25^\circ C$: $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-20}$. Constante de ionización del agua a $25^\circ C$: $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$.

Respuesta:

a) El equilibrio de solubilidad será el siguiente:



La solubilidad se calcula de la siguiente forma: $2,2 \times 10^{-20} = [Cu^{2+}][OH]^{-2} = s(2s)^2 = 4s^3$. La solubilidad será: $s = 1,76 \cdot 10^{-7} M$

b) Al ser 7,4 el pH de la sangre, la concentración de H^+ será: $[H^+] = 10^{-7,4} = 3,98 \cdot 10^{-8}$, por lo que la concentración de OH^- será: $[OH^-] = 10^{-14}/3,98 \cdot 10^{-8} = 2,51 \cdot 10^{-7}$. Aplicando la constante del producto de solubilidad, tendremos:

$$2,2 \times 10^{-20} = s(2,51 \cdot 10^{-7})^2 \quad s = 3,49 \cdot 10^{-7} M$$

6. ÁCIDOS Y BASES.

1. El ácido metanoico ($HCOOH$), llamado habitualmente ácido fórmico, se puede obtener de las hormigas. Cuando una hormiga nos pica, nos inyecta, aproximadamente, 0,003 mL de ácido fórmico puro, mezclándose este líquido con 1,0 mL de agua de nuestro cuerpo. a) Calcule la concentración de la solución acuosa de ácido fórmico, expresada en $mol \cdot L^{-1}$ que se forma en nuestro cuerpo cuando nos pica una hormiga. ¿Qué pH tendrá esta disolución b) Para neutralizar las picaduras de hormiga, podemos utilizar hidrogenocarbonato de sodio ($NaHCO_3$). Escriba la reacción de neutralización y calcule la masa de $NaHCO_3$ necesaria para neutralizar el ácido fórmico que nos inyecta una hormiga cuando nos pica. Datos: Densidad del ácido fórmico puro = $1,20\ g\ mL^{-1}$. Masas atómicas relativas: $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$; $Na = 23,0$. Constante de acidez del ácido fórmico: $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$.

Respuesta:

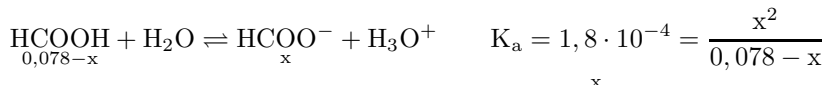
a) La cantidad inyectada de ácido fórmico es:

$$m = V \cdot d = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,20 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad \text{que corresponden a : } n = \frac{3,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,83 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

La concentración será:

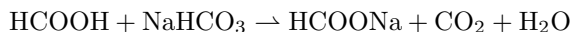
$$c = \frac{7,83 \cdot 10^{-5}}{1,003 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el equilibrio:



Obteniéndose $x = 3,65 \cdot 10^{-3}$, con lo que: $\text{pH} = -\log 3,65 \cdot 10^{-3} = 2,44$

b) La reacción de neutralización es la siguiente:



En esta reacción, el número de moles de NaHCO_3 será igual al número de moles de ácido fórmico inyectados, por lo que:

$$7,83 \cdot 10^{-5} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{P_{\text{mNaHCO}_3}} \quad \text{con lo que : } m_{\text{NaHCO}_3} = 7,83 \cdot 10^5 \cdot 84 = 6,58 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

2. Algunas lejías de uso doméstico son soluciones acuosas que contienen un 5% en masa de hipoclorito de sodio (NaClO). a) Escriba la reacción de disociación del NaClO y qué ion experimentará hidrólisis. Escriba la reacción de hidrólisis y calcule el pH de la lejía a 25 °C. b) Qué es una solución amortiguadora de pH? Justifique si la lejía puede actuar como solución amortiguadora de pH. Datos: Masa molecular relativa del hipoclorito de sodio (NaClO) = 74,5. Densidad de la solución acuosa con un 5% de NaClO = 1,00 g mL^{-1} . Constante de basicidad del ion hipoclorito (ClO^-) a 25 °C: $K_b = 3,3 \times 10^{-7}$. Constante de ionización del agua a 25 °C: $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$.

Respuesta:

a) El hipoclorito de sodio se disocia de la siguiente forma:



La sal procede de una base fuerte y un ácido débil (HClO), por tanto, el ion ClO^- experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que el pH de la lejía será alcalino. Para calcular el pH de la lejía, debemos calcular su concentración inicial: 1 L de lejía tiene una masa de 1000 g y una cantidad de hipoclorito de $0,05 \cdot 1000 = 50$ g. El número de moles será:

$$n = \frac{50}{74,5} = 0,67 \quad \text{que coincide con su concentración, expresada en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aplicando la constante de hidrólisis:

$$3,3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{0,67 - x} \quad x = [\text{OH}^-] = 4,7 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 10,67$$

b) Una disolución reguladora es aquella que contiene un ácido débil y su base conjugada, como en el ejemplo, o una base débil y su ácido conjugado en concentraciones semejantes. La adición de pequeñas cantidades de ácido o base afecta muy poco al pH de esta disolución. La lejía contiene un ácido débil en pequeña proporción y su base conjugada, en proporción muy superior, por lo que la lejía, **no puede considerarse como una disolución amortiguadora.**

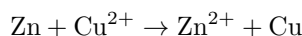
7. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

1. Las reacciones redox se utilizan en muchos procesos de la química: para generar energía eléctrica (pila), para provocar reacciones químicas que no son espontáneas (electrolisis) o para obtener sustancias de gran interés. a) Un grupo de estudiantes quiere montar una pila en el laboratorio, en condiciones estándar y a 25 °C. La pila tiene la siguiente notación: $\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Zn(s)}$. Explique el procedimiento experimental que deberán seguir para construir esta pila y medir su fuerza electromotriz, e indique el material y los reactivos que será necesarios. b) En otro experimento, los estudiantes disponen de dos vasos de precipitados, cada uno de los cuales contiene una disolución 1,0 M de nitrato de cobre (II), a 25 °C. En el primero, introducen una lámina de zinc, y en el segundo, un hilo de plata. Justifique si habrá reacción o no en cada uno de los vasos. En caso afirmativo, escriba la ecuación ajustada. Datos: Potencial estándar de reducción a 25 °C: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Respuesta:

a) Para construir la pila y medir su fuerza electromotriz, necesitaremos dos electrodos metálicos, de plata y de cobre, sumergidos respectivamente en sendas disoluciones de AgNO_3 y CuNO_3 (las sales no tienen necesariamente que ser nitratos, pero sí sales solubles de plata y cobre, respectivamente), un puente salino que ponga en comunicación los dos vasos que contienen las respectivas soluciones, y un voltímetro para medir la fuerza electromotriz de la pila, cuya expresión será: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (-0,76) = 1,76 \text{ V}$. El ánodo estaría constituido por el electrodo Zn^{2+}/Zn , mientras que el cátodo sería sistema Ag^+/Ag , por lo que la notación de la pila sería $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Zn(s)} \parallel \text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ M})$

b) Dados los potenciales de reducción suministrados, en el primero de los vasos, la reacción:



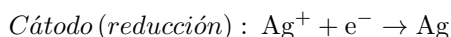
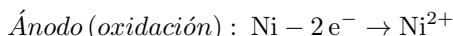
tendría un potencial $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, con lo que la reacción **tendría lugar**. En el segundo caso, la pila debería responder a la reacción: $2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{Cu}$, con un potencial normal: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - 0,80 = -0,46 \text{ V}$. Al ser negativo este potencial, la reacción **no se producirá**.

2. En una actividad experimental, un grupo de alumnos disponen de una lámina de níquel y una de plata para montar una pila en condiciones estándar. a) Diga qué otras reacciones y que otros reactivos y materiales serán precisos. Dibuje un esquema de la pila, y escriba las semirreacciones de cada electrodo y la reacción global. b) El voltaje de funcionamiento de un LED va desde 1,4 V a 2,2 V, aproximadamente. A partir de los valores de la tabla, justifique que el LED no podrá emitir luz si se monta la pila con níquel y plata, e indique que cambios deberían hacer en la pila para que el LED pudiera emitir.

Par redox	Ag^+/Ag	Pb^{2+}/Pb	Ni^{2+}/Ni	Zn^{2+}/Zn
$E^0(\text{V})$	+0,80	-0,13	-0,23	-0,76

Respuesta:

a) Se precisan, además, disoluciones de Ni^{2+} y Ag^+ , vasos de precipitados, puente salino, formado, por ejemplo, por una disolución de KNO_3 introducida en un tubo en U cuyos dos extremos se tapan con algodón por una disolución, así como cables de conexión. Las semirreacciones será las siguientes:

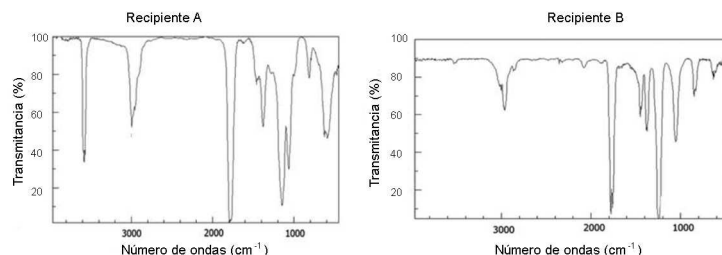


La pila podría representarse de la forma: $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}(1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ M})/\text{Ag}$

b) La fuerza electromotriz de esta pila será: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (-0,23) = 1,03 \text{ V}$, insuficiente para el LED pueda emitir. Con los datos de la tabla anterior, la emisión de luz sólo podría conseguirse **sustituyendo el electrodo de Ni por uno de Zn**, con lo que la fuerza electromotriz sería: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$, valor comprendido entre 1,4 y 2,2 V.

8. QUÍMICA ORGÁNICA.

1. Tenemos dos frascos A y B, que contienen un líquido puro y transparente que puede corresponder a las sustancias orgánicas siguientes: etanoato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) o ácido propanoico. Hemos sometido las muestras a la espectroscopía infrarroja para determinar qué sustancia hay en cada frasco. Los espectros obtenidos son los siguientes:



- a) Explique que le sucede a una molécula cuando absorbe radiación infrarroja. ¿Qué información proporciona la espectroscopía infrarroja? Identifique la sustancia orgánica que contiene cada frasco y justifique la respuesta. b) Otra técnica que se utiliza para identificar la estructura química de una molécula es la espectrometría de masas. Explique que le sucede a una molécula cuando es sometida a una espectrometría de masas. ¿Qué detectamos en un espectro de masas? ¿Qué información proporciona? Datos:

Enlace	Intervalo nº de ondas (cm^{-1})
C-O	1000-1300
C=O	1650-1750
C-H	2850-3000
O-H	3250-3550

Respuesta:

a) Los enlaces de una molécula orgánica presentan una frecuencia característica de vibración en la región del infrarrojo. Cuando se irradia una de estas moléculas con radiación infrarroja, y la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración de un cierto enlace, se produce un pico en la gráfica que representa la absorbancia (o la transmitancia) en función del número de ondas. Del análisis de los dos espectros anteriores se deduce que el pico correspondiente al enlace O-H se encuentra sólo en el espectro de la izquierda y no en el otro. De aquí podemos deducir que la molécula cuyo espectro es el de la izquierda es la de ácido propanoico, pues es la única de las dos moléculas que presenta un enlace O-H.

b) Se detectan iones procedentes de la ruptura de la molécula sometida a este proceso con diversas relaciones entre la masa y la carga. Esto nos permite conocer cuál es la molécula sometida a espectrometría de masas.