

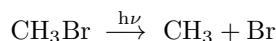
# PRUEBAS EBAU QUÍMICA

Juan P. Campillo Nicolás

12 de septiembre de 2018

## 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:  $276 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 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. Las lámparas de descarga contiene un gas como el Na (g) que se excita mediante la energía suministrada por una descarga eléctrica. Posteriormente, cuando el gas vuelve a su estado fundamental, se produce la emisión de luz. Las lámparas de vapor de sodio, utilizadas habitualmente para el alumbrado público por ser muy eficientes, son un tipo de lámparas de descarga que emiten una luz amarilla brillante, con una longitud de onda de 589 nm. a) Calcule la frecuencia y la energía de esta radiación electromagnética. b) las lámparas de vapor de sodio tienen una vida limitada, ya que en determinados momentos, la descarga eléctrica suministrada a la lámpara puede producir una energía muy alta, superior a la primera energía de ionización del sodio. Defina el término primera energía de ionización de un elemento, y escriba la configuración electrónica del sodio antes y después de esta descarga de alta energía. Explique razonadamente, a partir del modelo atómico de cargas eléctricas, si la segunda energía de ionización del sodio será mayor o menor que la primera energía de ionización. Datos: Número atómico  $Z(\text{Na}) = 11$ . Constante de Planck:  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ . Velocidad de la luz en el vacío:  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ .  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

### Respuesta:

- a) La frecuencia y la energía de la radiación son, respectivamente:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{5,89 \cdot 10^{-7}} = 5,09 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad E = h\nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,09 \cdot 10^{14} = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

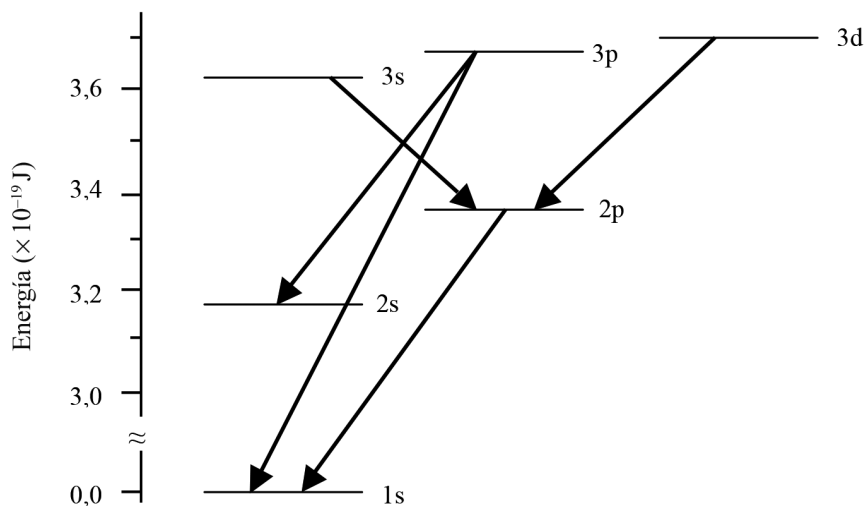
b) La primera energía de ionización de un elemento es la energía que se debe suministrar un átomo neutro en estado gaseoso para separar un electrón de dicho átomo y convertirlo, por tanto, en un ion positivo.

Las configuraciones electrónicas respectivas del sodio antes y después de la descarga eléctrica son las siguientes:



La segunda energía de ionización del sodio es **mayor que la primera**, puesto que habría que separar un electrón de un ion ( $\text{Na}^+$ ) que al encontrarse más cerca del núcleo, es más atraído por éste.

3. La primera vez que se identificó el helio fue cuando pudo observarse una línea amarilla brillante en el espectro de emisión de un eclipse solar. Posteriormente, se aisló helio en la Tierra tratando un mineral, la cleveíta, y se identificó la emisión de una línea amarilla con una energía de  $3,37 \times 10^{-19}$  J, que se correspondía con la línea observada en el espectro solar. a) Calcule la frecuencia y la longitud de onda de un fotón de la línea de emisión identificada para el helio. b) La siguiente figura representa el diagrama de energías de los orbitales atómicos del helio; las flechas indican algunas transiciones electrónicas de emisión permitidas según la espectroscopía.



Identifique la transición electrónica correspondiente a la línea amarilla de emisión del helio e indique a qué salto electrónico corresponde. Defina el término orbital atómico según el modelo ondulatorio del átomo y escriba la configuración electrónica del helio antes y después del salto electrónico. Datos: Constante de Planck:  $h = 6,63 \times 10^{-34}$  J s. Velocidad de la luz en el vacío:  $c = 3,00 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>. Número atómico (Z): Z (He) = 2.

**Respuesta:**

a) A partir de la expresión:  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , tendremos que:

$$3,37 \cdot 10^{-19} = 6,63 \cdot 10^{-34} \nu \quad \nu = 5,08 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3,37 \cdot 10^{-19}} = 5,90 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

b) Del análisis del gráfico se desprende que la línea amarilla de emisión se debe a la transición electrónica del electrón desde el orbital **2p al 1s**.

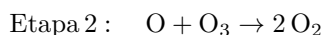
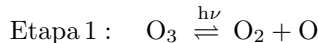
Un orbital atómico puede definirse como la región del espacio definido por una determinada solución de la ecuación de Schrödinger. De una manera simple, podemos definirlo como la región del espacio donde existe una probabilidad elevada de encontrar un electrón.

Antes del salto electrónico, la configuración del Helio será  $1s^1 2p^1$ , mientras que después de dicho salto, la configuración sería  $1s^2$

## 2. ESTEQUIOMETRÍA.

### 3. CINÉTICA DE REACCIONES.

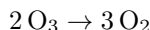
1. El ozono, una sustancia que actúa como filtro para las radiaciones solares, se puede descomponer en oxígeno, en la estratosfera, mediante un proceso exotérmico que consta de las dos etapas elementales siguientes:



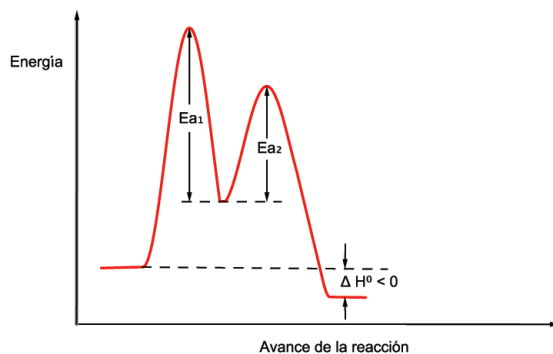
A 300 K de temperatura, las energías de activación son  $103,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la etapa 1, y  $17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la etapa 2. a) Escriba la reacción global del proceso de descomposición del ozono. Haga una representación gráfica aproximada, que muestre la energía en función de 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:

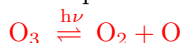
- a) la reacción global es:



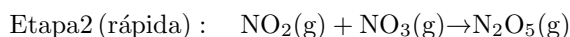
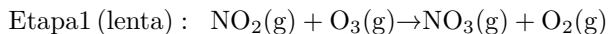
La representación gráfica podría ser la siguiente:



- 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.

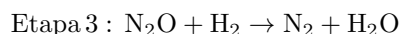
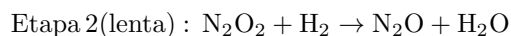
Según la teoría de colisiones, la energía de activación será tanto mayor cuanto más lento sea el proceso, por lo que la primera etapa (lenta) tendrá una mayor energía de activación.

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.

3. Para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) a la atmósfera, las industrias deben modificar sus procesos de combustión o realizar un tratamiento de los efluentes para convertir estos óxidos en otras sustancias más inocuas. Por ejemplo, el monóxido de nitrógeno puede reducirse a nitrógeno según la siguiente reacción química:  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se han llevado a cabo diversos experimentos para estudiar la cinética de esta reacción a partir de la medida experimental de la velocidad inicial de reacción, y se han obtenido los siguientes resultados:

Experimento	$[\text{NO}]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	velocidad inicial ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	0,60	0,37	$3,0 \cdot 10^{-3}$
2	1,20	0,37	$1,2 \cdot 10^{-2}$
3	1,20	0,74	$2,4 \cdot 10^{-2}$

a) Determine el orden de reacción de cada reactivo. Escriba la ecuación de velocidad de la reacción y calcule su constante de velocidad. b) Se propone un mecanismo de reacción para la reducción del monóxido de nitrógeno constituido por las tres etapas elementales siguientes:



Explique qué se entiende por intermedio de reacción y por estado de transición (o complejo activado). Diga cuántos intermedios de reacción y cuántos estados de transición hay en el mecanismo de reacción propuesto y justifique las respuestas.

**Respuesta:**

a) La ecuación de velocidad tiene la expresión:

$$v = k[\text{NO}]^\alpha[\text{H}_2]^\beta$$

Sustituyendo los valores de concentraciones y velocidades en los experimentos 1 y 2, y dividiendo miembro a miembro, tendremos:

$$\frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{3,0 \cdot 10^{-3}} = 4 = \left(\frac{1,20}{0,60}\right)^{\alpha} \quad \alpha = 2$$

Repitiendo el procedimiento para los experimentos 2 y 3:

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 2 = \left(\frac{0,74}{0,37}\right)^{\beta} \quad \beta = 1$$

Para hallar el valor de k, sustituimos los datos en uno de los experimentos, por ejemplo, el 1:

$$3,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,60^2 \cdot 0,37 \quad k = 0,0225 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

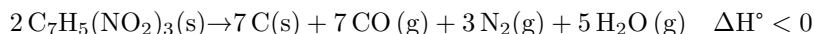
Los órdenes parciales son **2 para el NO** y **1 para el H<sub>2</sub>**. La ecuación de velocidad quedará en la forma:

$$v = 0,0225[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$



## 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 ( $\Delta S^\circ$ ) 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:  $\Delta H_f^\circ$  (TNT, s) =  $-364,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (CO, g) =  $-110,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (H<sub>2</sub>O, g) =  $-241,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Respuesta:

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

$$\Delta H^0 = 5 \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 7 \Delta H^0(\text{CO}_2) - 2 \Delta H^0(\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3)$$

$$\Delta H^0 = 5(-241,6) + 7(-110,3) - 2(-364,1) = -1251,9 \text{ kJ}$$

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  $\Delta H^0 < 0$ , y, por otra parte,  $\Delta S^0$  es positiva. Por tanto, la expresión de la energía libre de Gibbs:

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

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:  $\Delta H_f^\circ$  (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, s) =  $-1131,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (NaHCO<sub>3</sub>, s) =  $-947,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (CO<sub>2</sub>, g) =  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (H<sub>2</sub>O, g) =  $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Respuesta:

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

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \Delta H_{\text{NaHCO}_3}^0$$

Sustituyendo valores, tendremos:

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

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  $\Delta H$  es el calor a presión constante, y  $\Delta U$  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.

3. En un instituto, utilizan un mechero del alcohol para calentar los 300 cm<sup>3</sup> de agua que contiene un vaso de precipitados, en condiciones estándar y a una temperatura de 15 °C. Cuando el alcohol que se quema en el mechero es etanol, se produce la siguiente reacción de combustión:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (l) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O} (g)$ ,  $\Delta H^\circ = -1\,249 \text{ kJ}$  a) Calcule el calor desprendido cuando se han consumido 1,38 g de etanol y determine la temperatura final que alcanzará el agua. Considere que el calor absorbido por el entorno y el vaso de precipitados es despreciable. b) Calcule la entalpía del enlace O=O. Datos: Masa molar del etanol = 46,0 g mol<sup>-1</sup>. Calor específico del agua = 4,18 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. Densidad del agua = 1,00 g cm<sup>-3</sup>. Entalpías de enlace:

Enlace	C-C	C-O	C-H	O-H	C=O
Entalpía de enlace (kJ·mol <sup>-1</sup> ) en condiciones estándar	348	360	412	463	797

### Respuesta:

a) El número de moles de etanol correspondientes a 1,38 g es:

$$1,38 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,03 \text{ mol}$$

Conocida la entalpía de la reacción de combustión, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{-1249 \text{ kJ}} = \frac{0,03 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{x \text{ kJ}} \quad x = -37,47 \text{ kJ}$$

La temperatura alcanzada por el agua se obtiene a partir de:

$$37470 = 300 \cdot 4,18 (t - 15) \quad t = 44,9^\circ \text{ C}$$

b) La entalpía de la reacción puede expresarse como:

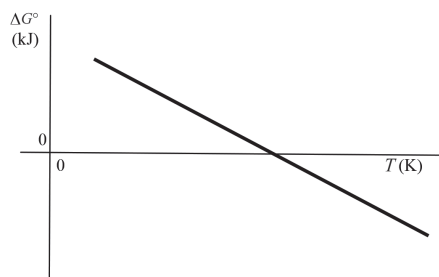
$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

En la reacción se han roto un enlace C - C, cinco enlaces C - H, un enlace O -H, tres enlaces O = O y un enlace C - O, y se han formado cuatro enlaces C = O y seis enlaces H - O. Con todo esto, podremos escribir:

$$-1249 = 348 + 5 \cdot 412 + 463 + 360 + 3\Delta H_{\text{O=O}} - 4 \cdot 797 - 6 \cdot 463$$

Despejando, obtenemos:  $\Delta H_{\text{O=O}} = 495,3 \text{ kJ}$

4. La actividad antimicrobiana de la plata ha sido demostrada in vitro, incluso contra bacterias multirresistentes. Para que esta actividad tenga lugar, es necesario que la plata se encuentre en el estado de oxidación +1, como sucede en el óxido de plata. Sin embargo, a una temperatura de 25 °C, este compuesto puede descomponerse para formar plata en estado de oxidación 0, según la siguiente reacción:  $\text{Ag}_2\text{O}(s) \rightarrow 2 \text{Ag}(s) + \text{O}_2(g)$ . En el siguiente gráfico se muestra la variación de energía libre estándar de esta reacción en función de la temperatura a) Calcule la variación de entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ ) de la reacción de descomposición del óxido de plata a 25 °C. Explique qué indica, a escala microscópica, el signo de la variación de esta magnitud termodinámica. b) Explique cuál es la influencia de la temperatura en la espontaneidad de esta reacción. Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica y justifique



la respuesta. Datos: Entropías estándar a 25 °C:  $S^\circ(\text{Ag, s}) = 42,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{Ag}_2\text{O, s}) = 127,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Nota: Suponga que la entalpía y la entropía estándar de la reacción no varían en función de la temperatura.

**Respuesta:**

a) La variación de entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ ) de la reacción de descomposición del óxido de plata a 25 °C es:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 42,7 + \frac{1}{2} 205,1 - 127,8 = 60,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La variación de entropía es positiva, lo que implica un aumento en el desorden del sistema, lo que se justifica por la presencia en los productos de una especie gaseosa ( $\text{O}_2$ )

b) Del análisis de la gráfica se desprende que la reacción tiende a la espontaneidad a medida que aumenta la temperatura, es decir, el valor de  $\Delta G^\circ$  va disminuyendo. Si tenemos en cuenta que;

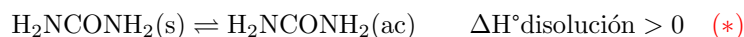
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Y que  $\Delta S^\circ > 0$ ,  $\Delta G^\circ$  solo podrá pasar de un valor positivo a otro negativo cuando aumente la temperatura si  $\Delta H^\circ > 0$ , es decir la reacción es **endotérmica**.

5. La urea ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ) es una sustancia que algunos organismos vivos sintetizan para eliminar el exceso de amoníaco del cuerpo. Observe los datos termodinámicos de la siguiente tabla:

Reacción	$\Delta H^\circ$ a 298 K (kJ)
$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-133,3
$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-119,3
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	-46,1
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8
$\text{C}(\text{s, grafito}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-393,5

a) Calcule la entalpía estándar de formación, a 298 K, de la urea sólida. b) El proceso de disolución de la urea en agua puede representarse por medio de la siguiente ecuación:



Calcule la variación de entalpía estándar de este proceso de disolución a 298 K. Explique cómo afectará la temperatura a la disolución de la urea.

**Respuesta:**

a) Para la primera reacción podemos escribir:

$$-133,3 = \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$-133,3 = \Delta H_f^0(\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})) + (-285,8) - 2(-46,1) - (-393,5) = -333,2 \text{ kJ}$$

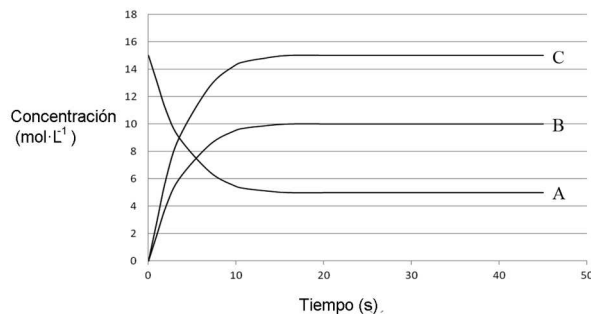
b) La reacción (\*) se obtendrá restando la primera reacción a la segunda, de forma que la variación de entalpía estándar será:

$$\Delta H^0 = -119,3 - (-133,3) = 14,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al tratarse de un proceso endotérmico, un aumento de temperatura tenderá a facilitar la disolución de la urea, pues el equilibrio tenderá a desplazarse hacia donde la reacción sea endotérmica.

## 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 será 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:

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

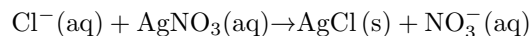
Con lo que la constante de equilibrio tendrá el valor:

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

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

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 ( $\text{AgNO}_3$ ):



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  $\text{g L}^{-1}$ .b) Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad del cloruro de plata, y determine la solubilidad a 25 °C, expresada en  $\text{mol L}^{-1}$ . 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:

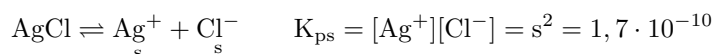
a) Igualando el número de moles de nitrato de plata con el de cloruro de sodio, tendremos:

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

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

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

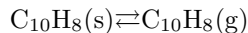
b) La ecuación del equilibrio de solubilidad es:



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  $\text{Cl}^-$

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  $\Delta H^\circ$  (a 298 K) =  $72,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  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 ( $\Delta S^\circ$ ) 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  $[\text{C}_{10}\text{H}_8] = K_c = 4,29 \times 10^{-6}$ , 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:

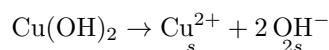
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por tanto, al ser  $\Delta S$  positiva, un aumento de temperatura **tenderá a favorecer la espontaneidad** el proceso de sublimación, puesto que el valor de  $\Delta G$  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  $\text{Cu}^{2+}$ ; 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  $25^\circ\text{C}$ , expresada en  $\text{mol L}^{-1}$ . 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  $25^\circ\text{C}$ :  $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-20}$ . Constante de ionización del agua a  $25^\circ\text{C}$ :  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ .

**Respuesta:**

- a) El equilibrio de solubilidad será el siguiente:



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

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

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

5. El fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) es una sustancia empleada en la fabricación de polímeros como los policarbonatos o los poliuretanos. Este compuesto se puede disociar según la ecuación siguiente:



Introducimos una cantidad determinada de fosgeno en un recipiente, y calentamos hasta una temperatura de 523 K. Una vez se ha alcanzado el equilibrio, la presión total en el recipiente es de 2,00 bar y la presión parcial del monóxido de carbono, igual que la del cloro, es de 0,017 bar. a) Calcule la constante de equilibrio  $K_p$  de la reacción de disociación del fosgeno a 523 K. Indique si la constante de equilibrio  $K_c$  y la constante  $K_p$  de esta reacción tienen el mismo valor a 523 K y justifique la respuesta. b) Manteniendo siempre la temperatura a 523 K, ¿cómo se puede ver afectada la disociación del fosgeno si, cuando se ha alcanzado el equilibrio, disminuimos el volumen del recipiente? ¿Y si añadimos un catalizador? ¿Se modificará en alguno de los casos la constante  $K_p$ ? Justifique las respuestas.

**Respuesta:**

- a) Suponiendo que  $1 \text{ bar} \simeq 1 \text{ atm}$ , la constante  $K_p$  será:

$$K_p = \frac{0,017^2}{2 - 0,017} = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

Las constantes  $K_c$  y  $K_p$  **no tienen el mismo valor**, pues entre ambas existe la relación:  $K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n}$ . En esta reacción,  $\Delta n = 2 - 1 = 1$

b) Una disminución en el volumen provoca, por aplicación del Principio de Le Chatelier, un desplazamiento del equilibrio hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, en nuestro caso, hacia la **izquierda**. La adición de un catalizador **no afecta al equilibrio**, sino a las velocidades de la reacción, tanto directa como inversa. La constante  $K_p$  **no se modifica en ningún caso**, pues su valor depende de la temperatura.

6. La azurita es un mineral que contiene, entre otras sustancias, hidróxido de cobre (II). Se utiliza mucho en joyería porque presenta un color azul intenso muy característico. a) ¿Qué masa de hidróxido de cobre

(II) podemos disolver si una pieza de joyería que contiene azurita cae en un recipiente en el que hay 1,0 L de agua acidulada con un pH de 6,0? Expresar el resultado en miligramos. b) La solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua destilada es mayor o menor que en una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$ ? La formación de complejos de cobre(II), añadiendo por ejemplo  $\text{NH}_3$ , aumenta o disminuye la solubilidad del hidróxido de cobre (II)? Justifique las respuestas Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; O = 16,0; Cu = 65,5. Constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) a 25 °C:  $K_{ps} = 2,20 \cdot 10^{-20}$ . Constante de ionización del agua a 25 °C:  $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ .

**Respuesta:**

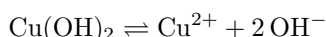
a) Al ser el pH 6,00, la concentración de  $\text{OH}^-$  será:  $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$ , por lo que podremos escribir:

$$2,20 \cdot 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}] (10^{-8})^2 \quad [\text{Cu}^{2+}] = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Para hallar la masa, conociendo la masa molecular del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , cuyo valor es 99,5 g/mol:

$$2,20 \cdot 10^{-4} = \frac{m/99,5}{1} \quad m = 0,02189 \text{ g} \quad m = \mathbf{21,89 \text{ mg}}$$

b) **En agua destilada, la solubilidad es mayor** que en una disolución acuosa de  $\text{CuI}_2$ , al contener ésta iones  $\text{Cu}^{2+}$  (efecto del ion común) y desplazar hacia la izquierda el equilibrio:



Es decir, hacia formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Por el contrario, la adición de  $\text{NH}_3$  **aumenta la solubilidad**, pues la formación de un complejo estable disminuye la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , con lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

7. El monóxido de nitrógeno es un contaminante atmosférico que se origina en el motor de explosión de los automóviles. El aire entra en el cilindro del motor para proporcionar el oxígeno necesario para la combustión de la gasolina, pero como el aire contiene nitrógeno se establece el siguiente equilibrio:



a) Para reproducir las condiciones del cilindro de un motor, se introducen 2,24 g de nitrógeno y 0,64 g de oxígeno en un recipiente con una capacidad de 2,4 L y se calienta a 2 000 °C, que es la temperatura que puede alcanzar la cámara de combustión del motor de un automóvil. Calcule la masa de monóxido de nitrógeno que se formará. b) Para mejorar el rendimiento de la combustión de los motores, los fabricantes pueden aumentar la presión o la temperatura de los cilindros. Explique cómo se ve afectada la formación del monóxido de nitrógeno por el aumento de la presión, por un lado, y por el aumento de la temperatura, por el otro. Datos: Masas atómicas relativas: N = 14,0; O = 16,0.

**Respuesta:**

a) El número inicial de moles de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es, respectivamente:

$$n_0(\text{N}_2) = \frac{2,24}{28} = 0,08 \text{ mol} \quad n_0(\text{O}_2) = \frac{0,64}{32} = 0,02 \text{ mol}$$

En el equilibrio, tendremos:

$$\begin{array}{ccc} \text{N}_2(\text{g}) & + & \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) \\ 0,08-x & & 0,02-x & & 2x \end{array}$$

$$0,100 = \frac{\left(\frac{2x}{2,4}\right)^2}{\left(\frac{0,08-x}{2,4}\right) \left(\frac{0,02-x}{2,4}\right)}$$

Resolviendo la ecuación ,tendremos:  $x = 5,25 \cdot 10^{-3}$  moles, correspondientes a una masa:

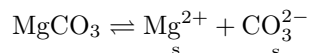
$$m = 2 \cdot 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{0,3 \text{ g NO}}$$



- b) Un aumento de la presión **no afecta al equilibrio**, al ser igual en ambos miembros el número de moles de especies en estado gaseoso, Por otra parte un aumento de temperatura desplazará el equilibrio en el sentido en que la reacción sea endotérmica, es decir, **hacia la formación de NO**.
8. Las Dolomitas, en los Alpes italianos, son unas montañas espectaculares, con largas y exigentes rutas de escalada. Están formadas por roca carbonatada muy dura compuesta principalmente por carbonato de magnesio, a diferencia de las montañas de otros lugares de Europa, en las que predomina el carbonato de calcio. a) Escriba la ecuación del equilibrio de solubilidad del carbonato de magnesio y calcule su solubilidad molar en agua a 25 °C. b) Se dispone de una muestra de agua, procedente de un charco, que contiene  $9,1 \times 10^{-4}$  M de iones de magnesio y  $8,3 \times 10^{-4}$  M de iones de calcio. Al tomar 100,0 mL de esta muestra de agua y añadir 1,0 mL de una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,0 M, se observa que se forma un precipitado blanco. Diga, a partir de los cálculos que considere necesarios, si el precipitado blanco está formado por carbonato de calcio, carbonato de magnesio o una mezcla de los dos, y justifique la respuesta. Datos: Producto de solubilidad a 25 °C:  $K_{ps}$  (carbonato de calcio) =  $5,0 \times 10^{-9}$ ;  $K_{ps}$  (carbonato de magnesio) =  $1,0 \times 10^{-5}$ .

**Respuesta:**

- a) El equilibrio de solubilidad del carbonato de magnesio se puede representar así:



$$K_{ps}(\text{MgCO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-5} = s^2 \quad s = \mathbf{3,16 \cdot 10^{-3} \text{M}}$$

- b) Cuando se mezcla 1 mL de la disolución 1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con 100 mL de la muestra de agua, las concentraciones de cada especie serán las siguientes:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{9,1 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{101} = 9 \cdot 10^{-4} \text{M} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{8,3 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{101} = 8,22 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1 \cdot 1}{101} = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

Los productos de las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  por una parte, y  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  por otra son, respectivamente:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 9 \cdot 10^{-4} \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} = 8,91 \cdot 10^{-6} < k_{ps}(\text{MgCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 8,22 \cdot 10^{-4} \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} = 8,14 \cdot 10^{-6} > k_{ps}(\text{CaCO}_3)$$

Por tanto, precipitará únicamente el **CaCO<sub>3</sub>**

## 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 · L<sup>-1</sup> 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<sub>3</sub>). Escriba la reacción de neutralización y calcule la masa de NaHCO<sub>3</sub> necesaria para neutralizar el ácido fórmico que nos inyecta una hormiga cuando nos pica. Datos: Densidad del ácido fórmico puro = 1,20 g mL<sup>-1</sup>. Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; Na = 23,0. Constante de acidez del ácido fórmico: K<sub>a</sub> = 1,8 × 10<sup>-4</sup>.

### Respuesta:

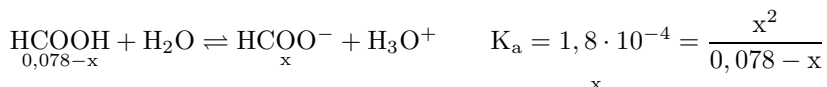
a) La cantidad inyectada de ácido fórmico es:

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

La concentración será:

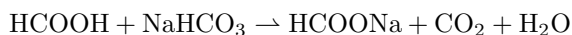
$$c = \frac{7,83 \cdot 10^{-5}}{1,003 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>. Constante de basicidad del ion hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) a 25 °C: K<sub>b</sub> = 3,3 × 10<sup>-7</sup>. Constante de ionización del agua a 25 °C: K<sub>w</sub> = 1,00 × 10<sup>-14</sup>.

### 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<sup>-</sup> 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:

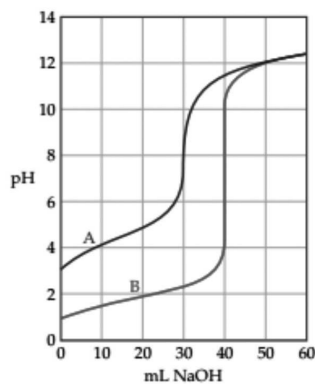
$$n = \frac{50}{74,5} = 0,67 \quad \text{que coincide con su concentración, expresada en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aplicando la constante de hidrólisis:

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

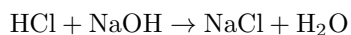
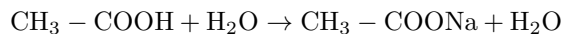
b) Una disolución reguladora es aquella que contiene un ácido débil y su base conjugada, como en el ejemplo, o una base débil y su ácido conjugado en concentraciones semejantes. La adición de pequeñas cantidades de ácido o base afecta muy poco al pH de esta disolución. La lejía contiene un ácido débil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

3. 1. La figura muestra las curvas obtenidas en la valoración del ácido acético —llamado también ácido etanoico— (curva A) y del ácido clorhídrico (curva B) con hidróxido de sodio (NaOH). a) Escriba las reacciones de valoración de ambos ácidos. Indique razonadamente si el pH en el punto de equivalencia de cada una de las dos valoraciones es ácido, neutro o básico. b) Indique el material y los reactivos que utilizaría en el laboratorio para valorar 25,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida con una disolución de hidróxido de sodio 0,080 m. Explique el procedimiento experimental que seguiría.

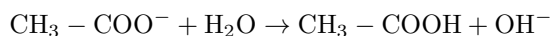


### Respuesta:

- a) Las respectivas reacciones de valoración son las siguientes:



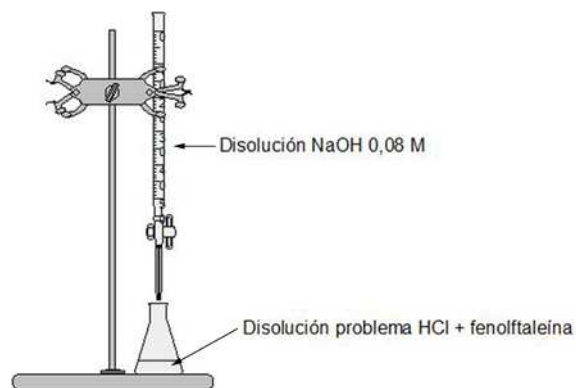
Del análisis de la curva A puede deducirse que el pH en el punto de equivalencia de la valoración de ácido acético es **básico**, lo que puede ser explicado teniendo en cuenta que el ion acetato experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Por el contrario, en el punto de equivalencia de la disolución de ácido clorhídrico, el pH será **neutro**, ya que ninguno de los iones que forman el cloruro de sodio experimenta proceso de hidrólisis, al proceder

de ácido fuerte y base fuerte.

b) Para realizar la valoración, utilizaríamos el siguiente material: soporte, nuez y pinza, bureta, matraz erlenmeyer o vaso de precipitados, varilla agitadora de vidrio, disolución de NaOH 0,08 M, fenolftaleína y 25,0 mL de la disolución problema de HCl. En un matraz erlenmeyer se colocan los 25,0 mL de la



disolución problema de HCl, junto con unas gotas de fenolftaleína. Se carga la bureta con la disolución de NaOH 0,08 M y se vierte despacio en el matraz. Cuando el indicador tome un color rosado que desaparece con dificultad, continuamos añadiendo el NaOH gota a gota, y agitando, hasta que el color rosa se haga permanente. En el punto de equivalencia se cumplirá que:  $V_{\text{NaOH}} \cdot 0,08 = V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}$

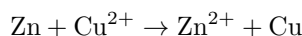
## 7. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

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 (electrólisis) 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  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CuNO}_3$  (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  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , mientras que el cátodo sería sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , 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:



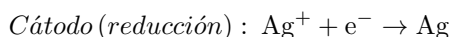
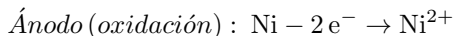
tendría un potencial  $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$ , con lo que la reacción **tendría lugar**. En el segundo caso, la pila debería responder a la reacción:  $2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{Cu}$ , 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	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
$E^0(\text{V})$	+0,80	-0,13	-0,23	-0,76

### Respuesta:

a) Se precisan, además, disoluciones de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ , vasos de precipitados, puente salino, formado, por ejemplo, por una disolución de  $\text{KNO}_3$  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:



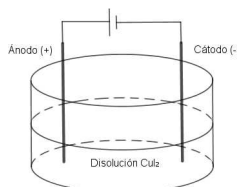
La pila podría representarse de la forma:  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}(1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ M})/\text{Ag}$

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.

3. El cobalto es un metal indispensable para mejorar el rendimiento de los automóviles eléctricos, y también para aumentar la duración de las baterías de los teléfonos móviles. Mediante la electrolisis de una disolución de ioduro de cobalto (II) ( $\text{CoI}_2$ ) podemos obtener iodo ( $\text{I}_2$ ) y cobalto metálico. a) Haga un dibujo esquemático de este proceso electrolítico e indique el nombre y la polaridad de los electrodos. Escriba la semirreacción que tiene lugar en el electrodo de polaridad positiva. b) Calcule la masa de cobalto que obtendríamos en uno de los electrodos al hacer pasar una corriente de 1,8 A a través de una disolución de ioduro de cobalto (II) durante 90 minutos. Datos: Masa atómica relativa:  $\text{Co} = 59,0$ . Constante de Faraday:  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ .

**Respuesta:**

- a) Un esquema podría ser el siguiente:

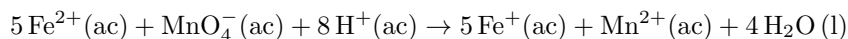


En el electrodo positivo (ánodo) se produce el proceso de oxidación:  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ , mientras que en el electrodo negativo (cátodo) se produce la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

- b) La cantidad de cobalto se puede calcular de la forma:

$$\frac{96500 \text{ C}}{59,0/2 \text{ g Co}} = \frac{1,8 \cdot 5400 \text{ C}}{x \text{ g Co}} \quad x = 2,97 \text{ g Co}$$

4. En la industria farmacéutica a menudo es necesario efectuar el análisis de determinados metales. Por ejemplo, para determinar cuantitativamente el hierro que contiene un comprimido multivitamínico, se disuelve este comprimido en ácido y se realiza la valoración del ion  $\text{Fe}^{2+}$  empleando una disolución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) de concentración conocida. La reacción de valoración es la siguiente:



a) Justifique que esta reacción de valoración es una reacción redox, y que es espontánea en condiciones estándares y a 25 °C. Indique, razonadamente, cuál de los reactivos es el oxidante. b) En el laboratorio se disuelve un comprimido multivitamínico de masa 105,0 mg en un matraz de Erlenmeyer con un poco de ácido. Esta disolución se valora con  $\text{KMnO}_4$  0,0108 M, y se necesitan 30,1 mL para que la disolución pase de incolora a lila (punto final de la valoración). Calcule el porcentaje en masa de hierro en el comprimido. Datos: Masa atómica relativa:  $\text{Fe} = 55,8$ . Potenciales estándares de reducción a 25 °C:  $\varepsilon^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ;  $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

**Respuesta:**

a) Se trata de una reacción redox puesto que hay una especie que se oxida ( $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) y una que se reduce ( $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ). El oxidante es la especie que experimenta reducción, en este caso, el  $\text{MnO}_4^-$ . El potencial de la reacción sería:  $\varepsilon^0 = \varepsilon^0_{\text{reducción}} - \varepsilon^0_{\text{oxidación}} = 1,51 - 0,77 = +0,74 \text{ V}$ . Puesto que entre el incremento de la energía libre de Gibbs y el potencial existe la relación:  $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$ , al ser  $\varepsilon^0 > 0$ ,  $\Delta G^0 < 0$  y **la reacción es espontánea**.

b) El número de moles de permanganato de potasio empleados será:  $n_{\text{MnO}_4^-} = 0,0108 \cdot 3,01 \cdot 10^{-2} = 3,25 \cdot 10^{-4}$  mol. Si tenemos en cuenta que un mol de permanganato reacciona con cinco moles de hierro, podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{5 \cdot 55,8 \text{ g Fe}} = \frac{3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4}{x \text{ g Fe}} \quad x = 0,091 \text{ g Fe}$$

$$\% \frac{91}{105,0} \cdot 100 = 86,67 \%$$

5. Un grupo de estudiantes han montado tres pilas en el laboratorio, y han medido su fuerza electromotriz, en condiciones estándares y a 298 K. Los datos experimentales que se han obtenido son los siguientes:

Pila	Polo negativo	Polo positivo	Fuerza electromotriz (V)
1	Mg <sup>2+</sup> /Mg	Zn <sup>2+</sup> /Zn	+ 1,62
2	Zn <sup>2+</sup> /Zn	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+ 1,10
3	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+ 0,34

\* Los pares redox están representados como pares de reducción, independientemente de si en la semicelda se produce una semirreacción de reducción o de oxidación.

a) Explique el procedimiento experimental que debe seguirse para construir la pila 2 en el laboratorio y medir su fuerza electromotriz, e indique el material y los reactivos que se necesitan. b) El potencial estándar de electrodo (E°) mide la tendencia de un electrodo a generar un proceso de reducción. Por convenio internacional, al electrodo estándar de hidrógeno a 298 K se le asigna un valor de cero y, por lo tanto, E°(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 0,00 V. A partir de los datos experimentales obtenidos, calcule el potencial estándar de reducción del electrodo de Mg, E°(Mg<sup>2+</sup>/Mg), a una temperatura de 298 K.

### Respuesta:

a) Para construir la pila necesitamos dos electrodos metálicos, uno de ellos de zinc y el otro de cobre, disoluciones 1 M de ZnSO<sub>4</sub> y CuSO<sub>4</sub>, un puente salino, construido, por ejemplo, llenando un tubo en U con una disolución de un electrolito, como puede ser el KNO<sub>3</sub>. Además, necesitamos de un voltímetro y los correspondientes cables de conexión. Introducimos cada uno de los electrodos en un vaso de precipitados que contiene la disolución de su correspondiente sal, e introducimos uno de los extremos del tubo en U en cada uno de los vasos. Por último, unimos mediante cables de conexión cada uno de los electrodos a un terminal del voltímetro.

b) El potencial de una pila se puede expresar de la forma:

$$\varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0$$

Aplicando esta expresión a cada una de las pilas mencionadas, tendremos:

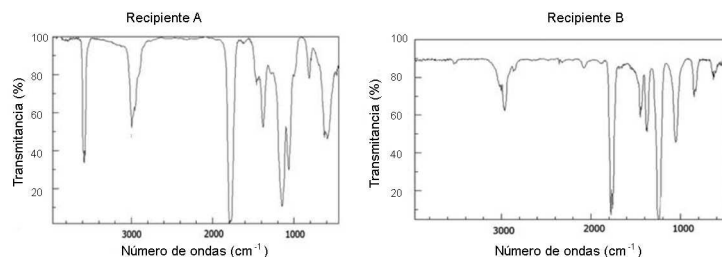
$$\varepsilon_{\text{pila3}}^0 = +0,34 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - 0 \quad \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 = +0,34 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pila2}}^0 = +1,10 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 \quad \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = +0,34 - 1,10 = -0,76 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{pila1}}^0 = +1,62 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = -0,76 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 \quad \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = -0,76 - 1,62 = -2,38 \text{ V}$$

## 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 ( $\text{cm}^{-1}$ )
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.