

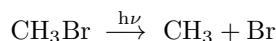
PRUEBAS EBAU QUÍMICA

Juan P. Campillo Nicolás

7 de septiembre de 2019

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. 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:

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

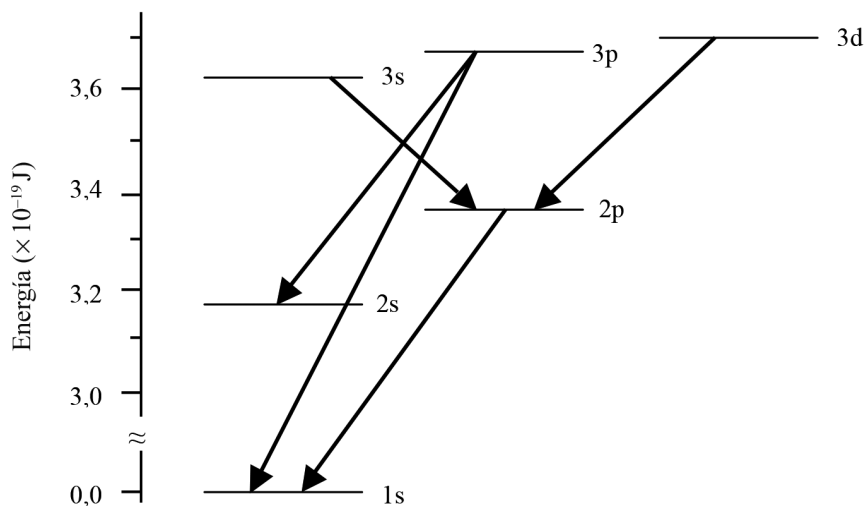
b) La primera energía de ionización de un elemento es la energía que se debe suministrar un átomo neutro en estado gaseoso para separar un electrón de dicho átomo y convertirlo, por tanto, en un ion positivo.

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 (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^{-1} . Número atómico (Z): Z (He) = 2.

Respuesta:

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

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

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

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.

Color de las radiaciones	Intervalo de frecuencias de las radiaciones (Hz)
Violeta	de $7,90 \cdot 10^{14}$ a $7,00 \cdot 10^{14}$
Azul	de $7,00 \cdot 10^{14}$ a $6,00 \cdot 10^{14}$
Cian	de $6,00 \cdot 10^{14}$ a $5,80 \cdot 10^{14}$
Verde	de $5,80 \cdot 10^{14}$ a $5,30 \cdot 10^{14}$
Amarillo	de $5,30 \cdot 10^{14}$ a $5,10 \cdot 10^{14}$
Naranja	de $5,10 \cdot 10^{14}$ a $4,80 \cdot 10^{14}$
Rojo	de $4,80 \cdot 10^{14}$ a $4,05 \cdot 10^{14}$

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

4. En la retina, los peces de agua dulce tienen el pigmento porfiropsina, mientras que los peces de aguas marinas profundas tienen el pigmento crisopsina. El pigmento porfiropsina absorbe una radiación electromagnética de 523 nm y, en cambio, el pigmento crisopsina absorbe una radiación electromagnética de 485 nm. a) ¿Qué fotón tiene más energía: el que es absorbido por el pigmento porfiropsina o el que es absorbido por el pigmento crisopsina? ¿Qué color ven mejor los peces de aguas marinas profundas? Justifique las respuestas. b) ¿Qué le sucede a una molécula cuando absorbe radiación visible? ¿Y cuándo absorbe radiación infrarroja? Datos: Constante de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \cdot 10^8$ m s⁻¹. 1 nm = 10^{-9} m. Colores de las radiaciones electromagnéticas en la región del espectro visible:

Respuesta:

- a) La energía de un fotón viene dada por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Las respectivas energía de los fotones son:

$$E_{523} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{5,23 \cdot 10^{-7}} = 3,80 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{485} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{4,85 \cdot 10^{-7}} = 4,10 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Por tanto, el pigmento **crisopsina** es el que absorbe fotones de mayor energía.

La frecuencia de la radiación absorbida por los peces de aguas profundas es:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \cdot 10^8}{4,85 \cdot 10^{-7}} = 6,19 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

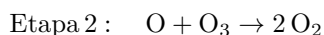
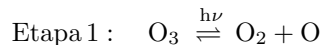
Lo que corresponde al rango de frecuencias del color **azul**.

- b) Cuando una molécula absorbe radiación visible, la energía de dicha radiación puede excitar uno de los electrones del átomo, haciéndole alcanzar un nivel de energía mayor. Al ser inestable esta situación, el electrón tenderá a volver a su nivel de partida, emitiendo un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre los dos niveles. Cuando la molécula absorbe radiación infrarroja (que no posee la energía necesaria para excitar electrones), los enlaces químicos entre moléculas vibran de distintas maneras, características del tipo de enlace. La absorción de un fotón infrarrojo produce una transición desde un nivel fundamental de energía vibracional hasta un nivel excitado.

2. ESTEQUIOMETRÍA.

3. CINÉTICA DE REACCIONES.

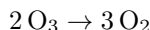
1. El ozono, una sustancia que actúa como filtro para las radiaciones solares, se puede descomponer en oxígeno, en la estratosfera, mediante un proceso exotérmico que consta de las dos etapas elementales siguientes:



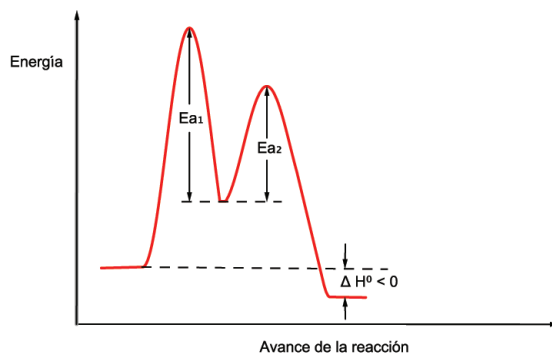
A 300 K de temperatura, las energías de activación son $103,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 1, y $17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 2. a) Escriba la reacción global del proceso de descomposición del ozono. Haga una representación gráfica aproximada, que muestre la energía en función de la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

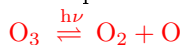
- a) la reacción global es:



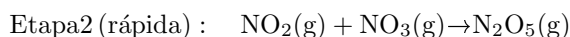
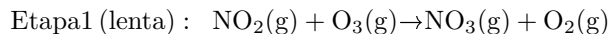
La representación gráfica podría ser la siguiente:



- 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.

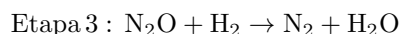
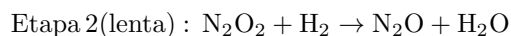
Según la teoría de colisiones, la energía de activación será tanto mayor cuanto más lento sea el proceso, por lo que la primera etapa (lenta) tendrá una mayor energía de activación.

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:

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

Repetiendo 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:

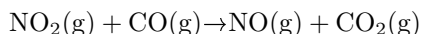
$$3,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,60^2 \cdot 0,37 \quad k = 0,0225 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Los órdenes parciales son **2 para el NO** y **1 para el H₂**. La ecuación de velocidad quedará en la forma:

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

b) Un intermedio de reacción es una especie que se produce en una de las etapas elementales y se consumen en la siguiente. Un complejo activado es una especie inestable, localizada en el punto más alto del diagrama de energía, y que poseen una existencia transitoria. Según lo anterior, en esta reacción hay **dos intermedios y tres estados de transición** puesto que en una reacción, el número de estados de transición coincide con el número de etapas, mientras que el número de intermedios es inferior en una unidad al número de estados de transición.

4. El dióxido de nitrógeno y el monóxido de carbono reaccionan en fase gaseosa según la ecuación siguiente:



Para poder predecir el mecanismo de esta reacción química a una determinada temperatura, debe conocerse previamente cuál es su ecuación de velocidad. En un estudio cinético de esta reacción efectuado en un reactor de 10 L, y manteniendo la temperatura fija a 325 °C, hemos obtenido los siguientes datos experimentales:

Experimento	Masa inicial NO ₂ (g)	Masa inicial de CO (g)	Velocidad inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	23,00	56,00	6,338 · 10 ⁻⁴
2	69,00	56,00	5,703 · 10 ⁻³
3	69,00	28,00	5,703 · 10 ⁻³
4	69,00	14,00	5,703 · 10 ⁻³

a) Determine el orden de reacción respecto a cada reactivo y la constante de velocidad de la reacción a 325 °C. Escriba la ecuación de velocidad de reacción a 325 °C. b) ¿Qué sucedería con la velocidad de reacción si aumentamos la temperatura y mantenemos constante el volumen? ¿Y si aumentamos el volumen y mantenemos constante la temperatura? Justifique las respuestas utilizando el modelo cinético de colisiones. Datos: Masas atómicas relativas: C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0.

Respuesta:

a) La ecuación de velocidad se puede representar por:

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

Para poder hacer los correspondiente cálculos, debemos modificar la tabla anterior, de forma que figuren las concentraciones de cada especie. La tabla quedará entonces de la forma:

Experimento	[NO ₂] (mol·L ⁻¹)	[CO] (mol·L ⁻¹)	Velocidad inicial (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,05	0,2	6,338·10 ⁻⁴
2	0,15	0,2	5,703·10 ⁻³
3	0,15	0,1	5,703·10 ⁻³
4	0,15	0,05	5,703·10 ⁻³

Del análisis de esta tabla podemos deducir que, al variar la concentración de CO manteniendo constante la de NO₂, la velocidad de la reacción no varía, por lo que la velocidad de la reacción no depende de la concentración de CO. El orden parcial respecto a esta sustancia es, pues, $\beta = 0$.

Sustituyendo en la ecuación de velocidad los datos de la tabla para dos de los experimentos (p. ej. el 1 y el 2), tendremos:

$$6,338 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,05^\alpha$$

$$5,703 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,15^\alpha$$

Dividiendo miembro a miembro la segunda expresión entre la primera:

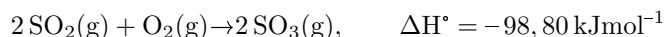
$$\frac{5,703 \cdot 10^{-3}}{6,338 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,15}{0,05}\right)^\alpha \quad 9 = 3^\alpha \quad \alpha = 2$$

Con lo que la ecuación es de segundo orden ($\alpha = 2$) con respecto al NO. La ecuación de velocidad quedará, pues, de la forma: $v = k [\text{NO}_2]^2$ La constante de velocidad será:

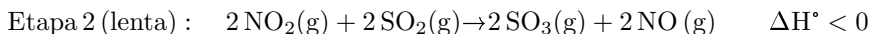
$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{5,703 \cdot 10^{-3}}{0,15^2} = 0,253 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Al aumentar la temperatura, manteniendo constante el volumen, el número de moléculas que posean una energía cinética mínima para dar lugar a choque eficaces **aumentará**, por lo que también lo hará la velocidad de la reacción. El aumento en el volumen se traduce en un descenso en el número de choques eficaces por unidad de tiempo, por lo que la velocidad de la reacción **disminuirá**.

5. El dióxido de azufre se origina por combustión de carbones o petróleos que contienen azufre como impureza. este óxido se transforma en trióxido de azufre que al mezclarse con vapor de agua, da lugar a ácido sulfúrico, uno de los principales componentes de la lluvia ácida. Observe la reacción siguiente:



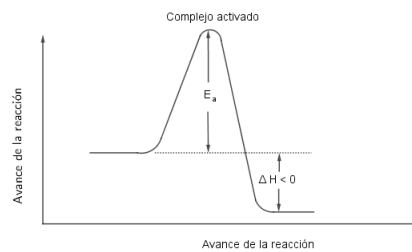
A una temperatura determinada, esta reacción se puede producir directamente en una sola etapa (mecanismo A) o bien, de manera mucho más rápida, en presencia de monóxido de nitrógeno (mecanismo B).



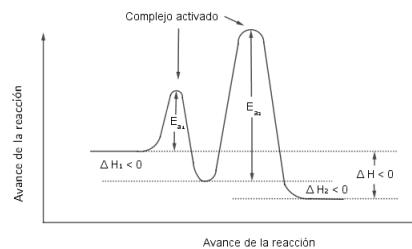
a) Dibuje, de manera aproximada, un gráfico de la energía respecto a la coordenada de reacción para el mecanismo A, y otro para el mecanismo B. Indique en los gráficos las energía de activación, los estados de transición (complejo activado) y la variación de entalpía de la reacción global b) Los estudios cinéticos demuestran que la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre es una reacción de orden 1 respecto al oxígeno y de orden 2 respecto al dióxido de azufre. Escriba la ecuación de velocidad de la reacción y deduzca las unidades de la constante de velocidad. Explique qué función desempeña el monóxido de nitrógeno en el mecanismo B.

Respuesta:

- a) Para el mecanismo A, al representación podría ser la siguiente:



Mientras que para el mecanismo B, la representación podría ser:



b) La ecuación de velocidad será de la forma:

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

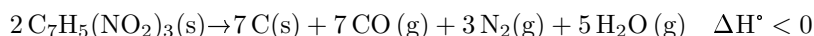
Las unidades de la constante de velocidad serán:

$$\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

El monóxido de nitrógeno actúa como **catalizador**, pues se regenera a lo largo de la reacción

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:

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

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

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, ΔS^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: 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:

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

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 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.

3. En un instituto, utilizan un mechero del alcohol para calentar los 300 cm³ 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: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -1\,249 \text{ kJ}$ 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⁻¹. Calor específico del agua = 4,18 J g⁻¹ °C⁻¹. Densidad del agua = 1,00 g cm⁻³. Entalpías de enlace:

Enlace	C-C	C-O	C-H	O-H	C=O
Entalpía de enlace (kJ·mol ⁻¹) 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:

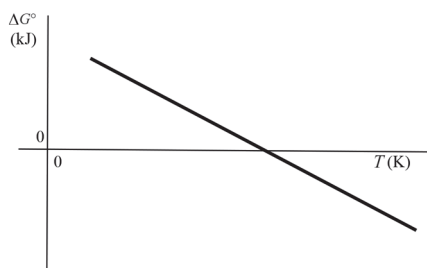
$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

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: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. 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 (ΔS°) 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: $S^\circ(\text{Ag}, \text{s}) = 42,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = 127,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. 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 (ΔS°) de la reacción de descomposición del óxido de plata a 25 °C es:

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

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 (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 ΔG° va disminuyendo. Si tenemos en cuenta que;

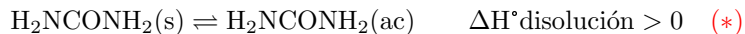
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Y que $\Delta S^\circ > 0$, ΔG° 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 (H_2NCONH_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	ΔH° 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:

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

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

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.

6. En octubre de 2018 entró en vigor la aplicación de una nueva normativa de etiquetaje de los combustibles. La gasolina, que contiene isooctano (C_8H_{18}), se etiqueta ahora con un círculo en el que figura el símbolo E5, E10 o E85, según que contenga un 5 %, un 10 % o el 85 % de etanol, respectivamente.
- a) Cuando se quema 1,0 L de isooctano a presión constante, en condiciones estándar y a 298 K, se obtienen 31 842 kJ de energía en forma de calor. Escriba la reacción de combustión del etanol líquido y justifique, a partir de los cálculos necesarios, si al quemar 1,0 L de etanol en las mismas condiciones se obtiene más o menos energía en forma de calor. b) Explique de qué peligros nos alertan estos cuatro pictogramas que encontramos en la etiqueta de un bidón de gasolina E5:

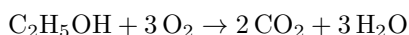


Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Densidad del etanol líquido = 780 g L^{-1} . Entalpía estándar de formación a 298 K:

Substancia	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	etanol (l)	$\text{CO}_2(\text{g})$
ΔH_f^0	-264	-278	-393

Respuesta:

a) La reacción de combustión del etanol es la siguiente:



La masa de 1,0 L de etanol es: $m = 780 \text{ g}$. La entalpía de combustión de 1 mol de etanol líquido es:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 3 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$\Delta H^0 = 2(-393) + 3(-278) - (-264) = -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En la combustión de 780 g de etanol, se desprenderá una cantidad de calor:

$$\frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{-1300 \text{ kJ}} = \frac{780 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{x \text{ kJ}} \quad x = -22043 \text{ kJ}$$

Por tanto, se obtiene **menos energía** en forma de calor.

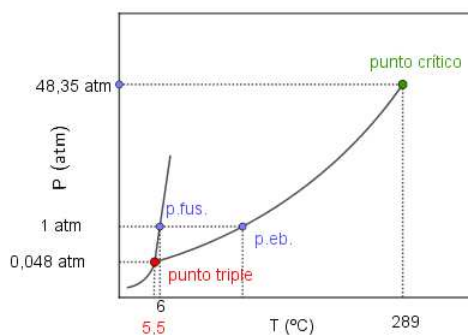
b) El significado de cada uno de los pictogramas, de izquierda a derecha es el siguiente: **Inflamable**, **Peligro para la salud**, puede producir irritación cutánea, **Peligro grave para la salud** por ingestión o inhalación y **Nocivo para el medio ambiente acuático**.

7. El benceno, C_6H_6 , es un hidrocarburo que se utiliza industrialmente como intermediario en la fabricación de otras sustancias químicas. Se ha comprobado experimentalmente que su punto de fusión es de 6,0 °C a 1,0 atm, su punto triple es de 5,5 °C a 0,048 atm y su punto crítico es de 289 °C a 48,35 atm.
- a) Dibuje el diagrama de fases aproximado del benceno e indique los puntos de los cuales tenemos datos experimentales. b) Justifique si el proceso de vaporización del benceno en condiciones estándar

y a 70 °C es espontáneo. Suponga que las variaciones de entalpía y entropía estándar del proceso de vaporización del benceno se mantienen constantes en el intervalo de temperatura entre 25 °C y 70 °C. Datos: Entropías estándar absolutas a 25 °C: $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 173,26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 269,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Entalpía estándar de vaporización del benceno a 25 °C: $\Delta H^\circ = 33,74 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) Un diagrama de fases aproximado (los ejes no están realizados a escala) es el siguiente:



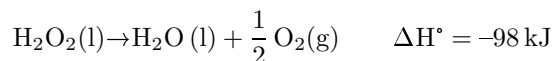
b) Para la vaporización del benceno, podemos escribir:

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

$$\Delta G^0 = 33,74 - 343(269,31 - 173,26) \cdot 10^{-3} = +0,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por lo que la vaporización del benceno es un proceso **no espontáneo**, al ser $\Delta G > 0$

8. El uso de la nanotecnología en el ámbito de la medicina es actualmente un campo de investigación puntero. Se han construido nanomotores propulsados por oxígeno gaseoso obtenido a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno, según la ecuación química siguiente:



a) Indique si la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno es espontánea en condiciones estándar y a 298 K, y si la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura. Justifique las respuestas. Nota: Suponga que la entalpía y la entropía estándar no varían en función de la temperatura

b) En uno de los experimentos se demostró que las nanopartículas adquieren más velocidad al ser iluminadas con radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda de 633 nm y 405 nm. ¿Cuál de las dos reacciones es más energética? ¿Con qué tipo de radiación electromagnética estamos iluminando las nanopartículas? Razone las respuestas. Datos: Entropías estándar a 298 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = 102,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Constante de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Espectro electromagnético:

Frecuencia (Hz)	3×10^{19}	3×10^{16}	4×10^{14}	3×10^{11}	3×10^8	
Radiación	Rayos γ	Rayos X	Radiación UV y visible	Radiación infrarroja	Microondas	Ondas de radio

Respuesta:

a) Para la descomposición del peróxido de hidrógeno: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ podemos escribir:

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

$$\Delta G^0 = -98 - 298 \left(69,9 + \frac{1}{2} 205,1 - 102,0 \right) 10^{-3} = -119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacción es **espontánea** al ser $\Delta G^0 < 0$. Puesto que el término $-T\Delta S$ es negativo, al ser ΔS positivo, podemos afirmar que la reacción es **espontánea a cualquier temperatura**

b) La reacción es más energética cuando menor sea la longitud de onda de la radiación electromagnética utilizada ($E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$). Cuando se utiliza longitud de onda de **405 nm**, la frecuencia correspondiente a esta longitud de onda es:

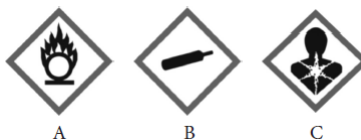
$$\nu = \frac{3,00 \cdot 10^8}{4,05 \cdot 10^{-7}} = 7,41 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Que corresponde a la zona de **radiación UV y visible**.

9. El oxígeno (O_2) es un gas que se utiliza en diferentes actividades sanitarias e industriales, y su almacenamiento y transporte requiere de importantes medidas de seguridad. En la tabla siguiente se muestran algunos datos del oxígeno:

Punto de fusión	Punto de ebullición	Punto triple	Punto crítico
55 K 1 atm	90 K 1 atm	54 K $1,5 \cdot 10^{-3}$ atm	154 K 49,8 atm

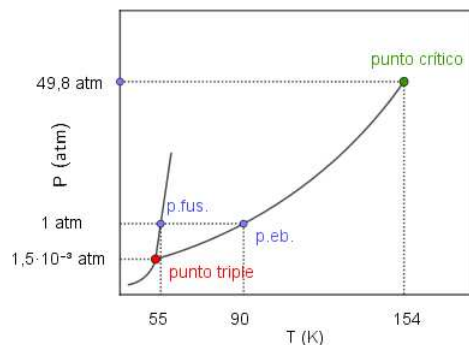
a) Defina el término punto triple de una sustancia. Haga un dibujo aproximado del diagrama de fases del oxígeno y señale los cuatro puntos indicados en la tabla. b) La ficha de seguridad del oxígeno contiene los siguientes símbolos:



¿Qué significan estos símbolos y de qué peligros nos advierten?

Respuesta:

a) El punto triple de una sustancia es el punto donde coexisten los estados sólido, líquido y gaseoso de una sustancia. Este punto se caracteriza por una temperatura y una presión de vapor características de la sustancia. El diagrama de fases aproximado (los ejes no están representados a escala) para el oxígeno es:



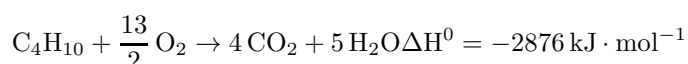
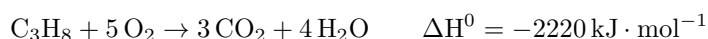
b) El significado de los pictogramas es el siguiente: A: **Comburente**: puede provocar un incendio o

explosión. B: **Gas a presión**: puede provocar explosión o quemaduras criogénicas. C: **Peligro grave para la salud** por ingestión o inhalación

10. El propano y el butano son combustibles que se utilizan en los hogares y en la industria. Se pueden licuar con facilidad a presión, y eso facilita que se puedan transportar y vender envasados en bombonas. a) Escriba las reacciones de combustión del propano y del butano. Queremos obtener 1500 kJ de energía en forma de calor mediante la combustión de butano o propano a una presión constante de 1,0 bar. ¿Cuál de los dos procesos de combustión genera menos cantidad de dióxido de carbono? b) Calcule la masa de agua a 20 °C que se puede calentar hasta a 80 °C si quemamos 145 g de butano a una presión constante de 1,0 bar. Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0. Entalpías estándar de combustión a 298 K: ΔH°_{comb} (propano) = -2 220 kJ mol⁻¹; ΔH°_{comb} (butano) = -2 876 kJ mol⁻¹. Calor específico del agua (entre 20 y 80 °C) = 4 180 J kg⁻¹ °C⁻¹.

Respuesta:

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



A partir de estas ecuaciones termoquímicas podemos escribir:

$$\text{C}_3\text{H}_8 : \frac{3 \text{ mol CO}_2}{-2220 \text{ kJ}} = \frac{x \text{ mol CO}_2}{-1500} \quad x = 2,03 \text{ mol CO}_2$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10} : \frac{4 \text{ mol CO}_2}{-2876 \text{ kJ}} = \frac{x \text{ mol CO}_2}{-1500} \quad x = 2,09 \text{ mol CO}_2$$

Por tanto, la combustión del **propano** genera menos cantidad de CO₂.

- b) La cantidad de calor necesaria para calentar el agua será:

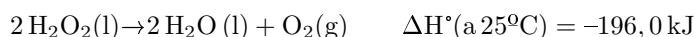
$$\Delta H = m \cdot 4180 (80 - 20) = 250800 \text{ m J}$$

Al quemar 145 g de butano, obtenemos una cantidad de calor:

$$\frac{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{-2876 \text{ kJ}} = \frac{145 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{x \text{ kJ}} \quad x = -7190 \text{ kJ}$$

$$250,80 \text{ m} = 7190 \quad m = \mathbf{28,67 \text{ g H}_2\text{O}}$$

11. El poder oxidante del agua oxigenada (H₂O₂) se debe a la facilidad de este compuesto para descomponerse en agua y oxígeno, según la siguiente reacción:



- a) Calcule la variación de entropía estándar de la reacción de descomposición del agua oxigenada a 25 °C. Justifique si la reacción es espontánea en condiciones estándar y a 25 °C. b) El agua oxigenada se utiliza para limpiar y desinfectar heridas, ya que la sangre contiene catalasa, una enzima que actúa de catalizador de la descomposición del agua oxigenada y la liberación de oxígeno. ¿Qué es un catalizador? A partir de un modelo cinético, explique cómo actúa la catalasa en esta reacción química. Datos: Entropía absoluta en condiciones estándar y a 25 °C:

Substancia	O ₂ (g)	H ₂ O ₂ (l)	H ₂ O(l)
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	205,0	109,6	70,0

Respuesta:

a) La variación de entropía es:

$$\Delta S^0 = S_{\text{productos}}^0 - S_{\text{reactivos}}^0$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 70 + 205,0 - 2 \cdot 109,6 = 125,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Para saber si la reacción es espontánea a 25^o C, calculamos el valor de ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -196,0 - 298 \cdot 0,1258 = -233,49 \text{ kJ}$$

Al ser $\Delta G^0 < 0$, la reacción es **espontanea**.

b) Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de una reacción, sin consumirse en ella. Según la teoría del complejo activado, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción (tanto directa como inversa). Cuanto menor sea esta energía de activación, mayor será la velocidad de la reacción.

12. Para el tratamiento de las molestias causadas por golpes, se utilizan unas bolsas que se calientan o se enfrían instantáneamente. Las bolsas que se enfrían, suelen contener nitrato de amonio y agua, dispuestos en compartimentos separados. Cuando se golpea la bolsa, ambas sustancias entran en contacto y se produce el siguiente proceso de disolución:



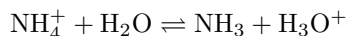
a) Explique el procedimiento experimental que seguiría en el laboratorio para determinar la entalpía de disolución del nitrato de amonio en agua, e indique el nombre del material de laboratorio que utilizaría. ¿Qué medidas experimentales y qué otros datos necesitamos para calcular la entalpía de este proceso de disolución b) Suponga que en el proceso de enfriamiento de la bolsa se disuelven 5 g de nitrato de amonio en 180 g de agua. Justifique, a partir del modelo de ácidos y bases de Brönsted-Lowry, si la solución resultante será ácida, neutra o básica. Razone si el pH aumentará o disminuirá si disolvemos el doble de gramos de nitrato de amonio en la misma cantidad de agua, suponiendo que el volumen total de la disolución no varía.

Respuesta:

a) Para determinar la entalpía de disolución, empleamos un calorímetro en el que se introduce una masa conocida de agua, medida con una balanza. Se mide su temperatura con un termómetro, esperando a que se estabilice y, a continuación, se agrega una masa conocida de nitrato de amonio. Agitamos para disolver y esperamos hasta que la temperatura se estabilice de nuevo. Conocido el calor específico de la disolución, pues su valor diferirá en cierta medida del calor específico del agua, podremos escribir:

$$\Delta H_{\text{disolución}}^0 = (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NH}_4\text{Cl}}) c_e (t - t_0)$$

b) El nitrato de amonio es una sal de ácido fuerte y base débil, por lo que el ácido conjugado del NH_3 experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que el pH de la disolución será **ácido**. Al disolver una cantidad doble de nitrato de amonio, la concentración del ion amonio se hará doble, con lo que **el pH de la disolución disminuirá**.

13. El propano es un gas ampliamente utilizado como combustible. Cuando reacciona con oxígeno produce dióxido de carbono y agua, según la siguiente reacción exotérmica:



a) Calcule la entalpía estándar de esta reacción, a 298 K, a partir de los valores de la tabla siguiente:
b) Experimentalmente, hemos obtenido un valor de la entalpía estándar de combustión del propano de

Enlace	C—C	C—H	O—H	O=O	C=O
Entalpía de enlace, en condiciones estándar y a 298 K (kJ mol ⁻¹)	348	413	463	498	804

-2 045 kJ mol⁻¹. ¿Qué cantidad de calor se desprenderá, a presión constante, si hacemos reaccionar 88 g de propano con 500 g de oxígeno? Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

Respuesta:

a) La entalpía de la reacción será:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{enlaces rotos}}^0 - \Delta H_{\text{enlaces formados}}^0$$

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_{\text{C-C}}^0 + 8\Delta H_{\text{C-H}}^0 + 5\Delta H_{\text{O=O}}^0 - 6\Delta H_{\text{C=O}}^0 - 8\Delta H_{\text{O-H}}^0$$

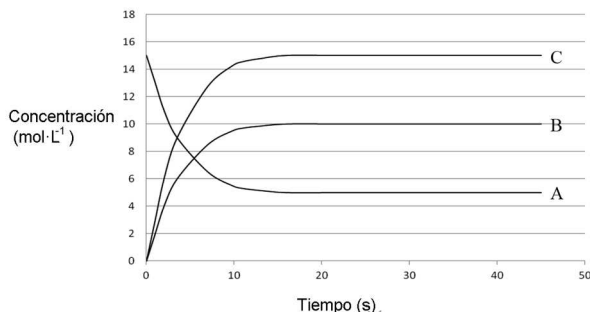
$$\Delta H^0 = 2 \cdot 348 + 8 \cdot 413 + 5 \cdot 498 - 6 \cdot 804 - 8 \cdot 463 = -2038 \text{ kJ}$$

b) Teniendo en cuenta que en la combustión de 1 mol (44 g de C₃H₈) se desprenden 2045 kJ, podremos plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{-2045 \text{ kJ}} = \frac{88 \text{ g C}_3\text{H}_8}{-x \text{ kJ}} \quad x = -4090 \text{ kJ}$$

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:

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

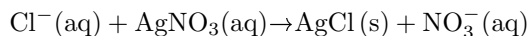
Con lo que la constante de equilibrio tendrá el valor:

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

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

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 (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:

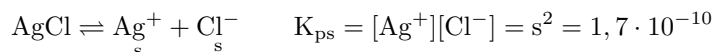
a) Igualando el número de moles de nitrato de plata con el de cloruro de sodio, tendremos:

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

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

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

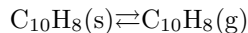
b) La ecuación del equilibrio de solubilidad es:



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

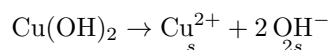
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por tanto, al ser 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°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°C : $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-20}$. Constante de ionización del agua a 25°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 H^+ será: $[\text{H}^+] = 10^{-7,4} = 3,98 \cdot 10^{-8}$, por lo que la concentración de 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 (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 $2,00 \text{ bar}$ y la presión parcial del monóxido de carbono, igual que la del cloro, es de $0,017 \text{ bar}$. 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 CuCl_2 ? La formación de complejos de cobre(II), añadiendo por ejemplo 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:

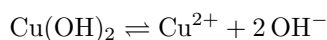
a) Al ser el pH 6,00, la concentración de OH^- será: $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$, por lo que podremos escribir:

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

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 CuI_2 , al contener ésta iones 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 NH_3 **aumenta la solubilidad**, pues la formación de un complejo estable disminuye la concentración de iones 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 N_2 y 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:

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

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

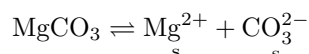
Resolviendo la ecuación ,tendremos: $x = 5,25 \cdot 10^{-3}$ moles, correspondientes a una masa:

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

- 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 Na_2CO_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 Na_2CO_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 Mg^{2+} y CO_3^{2-} por una parte, y Ca^{2+} y CO_3^{2-} por otra son, respectivamente:

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

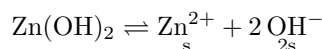
$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 8,22 \cdot 10^{-4} \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} = 8,14 \cdot 10^{-6} > k_{ps}(\text{CaCO}_3)$$

Por tanto, precipitará únicamente el **CaCO_3**

9. Una industria de galvanoplastia genera aguas residuales que contienen una concentración muy alta del ion Zn^{2+} . Para eliminar una buena parte de este ion, esta empresa industrial opta por añadir a las aguas residuales una solución básica que lo precipite en forma de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. a) Calcule la solubilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a 25 °C, expresada en mol/L. b) ¿A qué pH deben ajustarse las aguas residuales cuando provocamos la precipitación del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ si queremos que las aguas residuales generadas por esta industria de galvanoplastia contengan, como máximo, 800 mg/m³ de Zn^{2+} ? Datos: Masa atómica relativa: Zn = 65,4. Constante del producto de solubilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a 25 °C: $K_{ps} = 3,3 \cdot 10^{-17}$. Constante de ionización del agua a 25 °C: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Respuesta:

- a) El equilibrio de disolución del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es:



Aplicando la constante del producto de solubilidad:

$$3,3 \cdot 10^{-17} = s(2s)^2 = 4s^3 \quad s = \mathbf{2,02 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

La concentración máxima de Zn^{2+} en las aguas residuales es:

$$[Zn^{2+}] = \frac{0,8/65,4}{1000} = 1,22 \cdot 10^{-5}$$

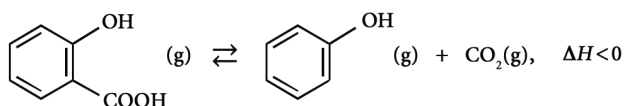
Aplicando de nuevo K_{ps} , tendremos:

$$3,3 \cdot 10^{-17} = 1,22 \cdot 10^{-5} [OH^{-}]^2 \quad [OH^{-}] = 1,64 \cdot 10^{-6}$$

El pH será:

$$14 = pH + pOH = pH + \log 1,64 \cdot 10^{-6} \quad pH = 8,21$$

10. El ácido salicílico es un aditivo importante que se encuentra en muchos productos utilizados en medicina. A una temperatura de 473 K, este ácido se descompone produciendo fenol y dióxido de carbono, según la siguiente ecuación química:



En el curso de un experimento, introducimos 0,3453 g de ácido salicílico en un recipiente de 50 mL y lo calentamos a 473 K. Cuando se alcanza el equilibrio, enfriamos la mezcla y, a continuación, recogemos y medimos el CO_2 gaseoso obtenido; este gas ocupa un volumen de 48,9 mL, medido a 1,0 atm y 298 K. a) Calcule la constante de equilibrio en concentraciones (K_c) de la reacción de descomposición del ácido salicílico a 473 K. b) ¿Se descompondría más o menos cantidad de ácido salicílico si se realizara el mismo experimento en un recipiente de 100 mL, manteniendo la temperatura a 473 K? ¿Y si realizáramos el mismo experimento a 550 K, manteniendo el volumen del recipiente en 50 mL? Justifique las respuestas. Datos: Masa molecular del ácido salicílico = 138,12 g mol⁻¹. Constante universal de los gases ideales: R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹.

Respuesta:

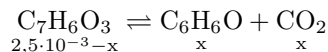
a) El número inicial de moles de ácido salicílico es:

$$n_0 = \frac{0,3453}{138,12} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

El número de moles de CO_2 en el equilibrio se calcula utilizando la ecuación de los gases:

$$1,0 \cdot 48,9 \cdot 10^{-3} = n_{\text{CO}_2} \cdot 0,082 \cdot 298 \quad n_{\text{CO}_2} = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

En el equilibrio, tendremos:



Puesto que $x = 2,046 \cdot 10^{-3}$, la constante K_c será:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}}\right)^2}{\frac{2,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}}} = 0,16$$

b) Al aumentar el volumen del recipiente al doble, la presión disminuye a la mitad. Según el Principio de Le Chatelier, al disminuir la presión, el equilibrio se desplaza hacia donde el número de moles gaseosos, sea mayor, es decir, **hacia los productos**. Si aumenta la temperatura, al ser exotérmica la reacción, ésta se desplazará en el sentido en que el proceso sea endotérmico, esto es, **disminuye la descomposición de ácido salicílico**.

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⁻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 (NaHCO₃). Escriba la reacción de neutralización y calcule la masa de NaHCO₃ 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 × 10⁻⁴.

Respuesta:

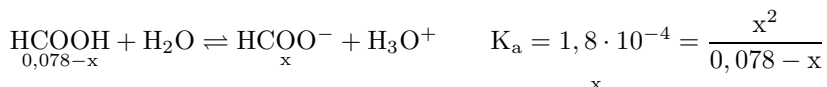
a) La cantidad inyectada de ácido fórmico es:

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

La concentración será:

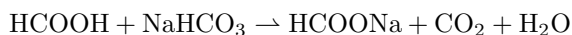
$$c = \frac{7,83 \cdot 10^{-5}}{1,003 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 NaHCO₃ 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 × 10⁻⁷. Constante de ionización del agua a 25 °C: K_w = 1,00 × 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:

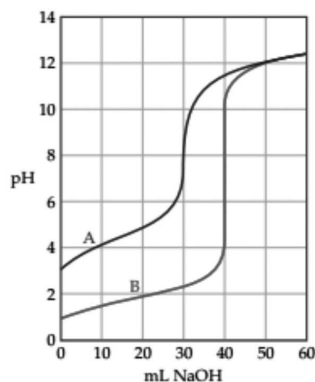
$$n = \frac{50}{74,5} = 0,67 \quad \text{que coincide con su concentración, expresada en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aplicando la constante de hidrólisis:

$$3,3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{0,67 - x} \quad x = [\text{OH}^-] = 4,7 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,32 = 10,67$$

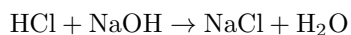
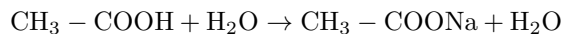
b) Una disolución reguladora es aquella que contiene un ácido débil y su base conjugada, como en el ejemplo, o una base débil y su ácido conjugado en concentraciones semejantes. La adición de pequeñas cantidades de ácido o base afecta muy poco al pH de esta disolución. La lejía contiene un ácido débil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

3. 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.

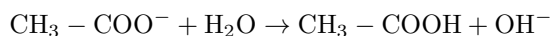


Respuesta:

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



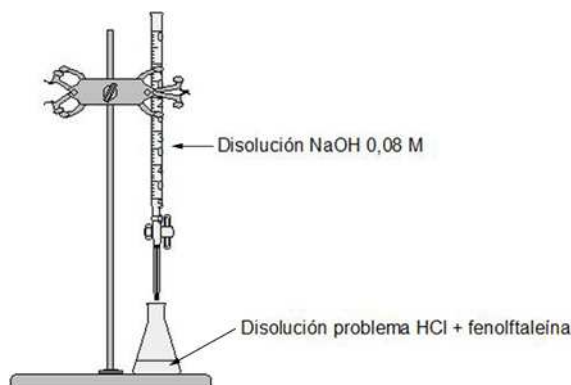
Del análisis de la curva A puede deducirse que el pH en el punto de equivalencia de la valoración de ácido acético es **básico**, lo que puede ser explicado teniendo en cuenta que el ion acetato experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



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

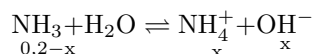


disolución problema de HCl, junto con unas gotas de fenolftaleína. Se carga la bureta con la disolución de NaOH 0,08 M y se vierte despacio en el matraz. Cuando el indicador tome un color rosado que desaparece con dificultad, continuamos añadiendo el NaOH gota a gota, y agitando, hasta que el color rosa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

4. El sulfamant (solución acuosa de ácido clorhídrico, HCl) y el amoníaco son algunas de las sustancias que se usan habitualmente para la limpieza doméstica: la primera porque actúa como desinfectante y bactericida, y la segunda, porque elimina bien las grasas. a) Calcule el pH, a 25 °C, de una solución acuosa de amoníaco 0,20 M. b) Escriba la reacción que se produce al mezclar una disolución acuosa de amoníaco con sulfamant. Explique el procedimiento experimental que seguiría en el laboratorio para determinar la entalpía de esta reacción e indique el material que utilizaría. Datos: Constante de basicidad del amoníaco a 25 °C: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Constante de ionización del agua a 25 °C: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Respuesta:

a) La ionización del amoníaco es:

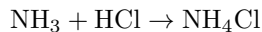


Aplicando la constante K_b :

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2-x} \simeq \frac{x^2}{0,2} \quad x = 1,90 \cdot 10^{-3} = [\text{OH}^-]$$

Puesto que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; $\text{pH} - \log 1,90 \cdot 10^{-3} = 14$; $\text{pH} = \mathbf{11,28}$

b) la reacción es la siguiente:



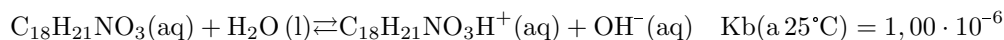
Para determinar la entalpía de la reacción utilizamos un calorímetro, en el que se introduce una determinada masa del ácido clorhídrico y se mide la temperatura. Se añade a continuación la masa de amoníaco necesaria para la neutralización del HCl, se agita y, tras estabilizarse la temperatura, se mide esta. Si trabajamos con disoluciones de concentraciones pequeñas, podemos suponer que el calor específico es el del agua, por lo que podremos escribir:

$$\Delta H = (m_a + m_b) q_e (t - t_0)$$

Siendo m_a la masa de ácido, m_b , la masa de base, q_e el calor específico del agua, y t y t_0 las temperaturas final e inicial de la mezcla, respectivamente.

El material necesario será: calorímetro, agitador, termómetro y balanza.

5. La codeína ($C_{18}H_{21}NO_3$) se obtiene a partir del opio y se utiliza para combatir la tos y el dolor, también se emplea, combinada con otros analgésicos, para incrementar el efecto de dichos fármacos. Se trata de un compuesto con propiedades básicas, y en solución acuosa reacciona de la siguiente forma:



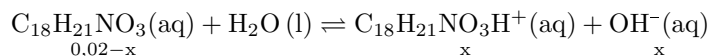
- a) Cuando disolvemos un fármaco en un poco de agua obtenemos una disolución acuosa de codeína 0,020 M. Calcule el pH de esta disolución a 25 °C. b) Valoramos un jarabe incoloro que contiene codeína con una disolución de ácido clorhídrico. Indique, razonadamente, si el pH en el punto de equivalencia es ácido, neutro o básico. Diga cuáles de los indicadores siguientes podríamos utilizar para detectar el punto final de esta valoración, y justifique la respuesta.

Nombre	Intervalo de viraje
Rojo de metilo	4,8-6,0
Fenolftaleína	8,0-9,6
Amarillo de alizarina	10,1-12,0

Dato: Constante de ionización del agua a 25 °C: $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Respuesta:

- a) El equilibrio de ionización de la codeína se puede representar por:

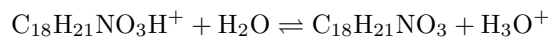


Aplicando la constante K_b :

$$1,00 \cdot 10^{-6} = \frac{x^2}{0,02 - x} \simeq \frac{x^2}{0,02} \quad x = 1,41 \cdot 10^{-4} = [OH^-]$$

Puesto que $pH + pOH = 14$; $pH - \log 1,41 \cdot 10^{-4} = 14$; $pH = \mathbf{10,15}$.

- b) Al proceder de una base débil, el ion $C_{18}H_{21}NO_3H^+$ experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



Por lo que la disolución tendrá, en el punto de equivalencia, un **pH ácido**. El indicador más recomendable sería aquel cuyo intervalo de viraje se encuentre en una zona de pH ácido, en este caso, el **rojo de metilo**.

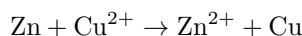
7. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

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 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:



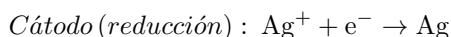
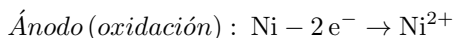
tendría un potencial $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, con lo que la reacción **tendría lugar**. En el segundo caso, la pila debería responder a la reacción: $2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{Cu}$,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



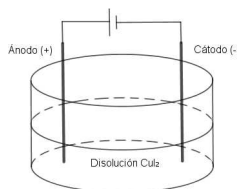
La pila podría representarse de la forma: $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}(1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ M})/\text{Ag}$

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.

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) (CoI_2) podemos obtener iodo (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:

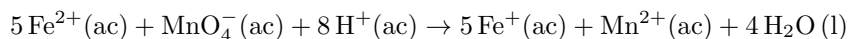


En el electrodo positivo (ánodo) se produce el proceso de oxidación: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$, mientras que en el electrodo negativo (cátodo) se produce la reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

- 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 Fe^{2+} empleando una disolución de permanganato de potasio (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 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 (Fe^{2+} a Fe^{3+}) y una que se reduce (MnO_4^- a Mn^{2+}). El oxidante es la especie que experimenta reducción, en este caso, el 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 ²⁺ /Mg	Zn ²⁺ /Zn	+ 1,62
2	Zn ²⁺ /Zn	Cu ²⁺ /Cu	+ 1,10
3	H ⁺ /H ₂	Cu ²⁺ /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⁺/H₂) = 0,00 V. A partir de los datos experimentales obtenidos, calcule el potencial estándar de reducción del electrodo de Mg, E°(Mg²⁺/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 ZnSO₄ y CuSO₄, un puente salino, construido, por ejemplo, llenando un tubo en U con una disolución de un electrolito, como puede ser el KNO₃. 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:

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

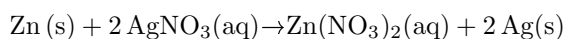
Aplicando esta expresión a cada una de las pilas mencionadas, tendremos:

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

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

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

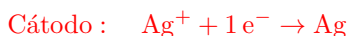
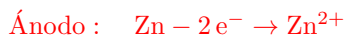
6. Hemos montado una pila en el laboratorio utilizando una disolución concentrada de nitrato de potasio como puente salino. La reacción redox global que tiene lugar es la siguiente:



a) Escriba las semirreacciones que se producen en cada uno de los electrodos, y especifique cuál es el ánodo y cuál el cátodo. Escriba también la notación de la pila. b) Razone hacia dónde se mueven los iones del puente salino. Calcule la fuerza electromotriz (FEM) de la pila en condiciones estándar y a 298 K. Datos: Potenciales estándar de reducción a 298 K: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



La notación de la pila es la siguiente: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) || \text{Ag}^+(\text{ac}) | \text{Ag}$.

b) En el cátodo se produce una disminución de cargas positivas al producirse el proceso $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, por lo que los iones K^+ se dirigirán hacia este electrodo, mientras que los iones NO_3^- se dirigirán hacia el ánodo, en el cual aumentan las cargas positivas, al producirse el proceso $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

La fem de la pila es:

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

7. El magnesio se utiliza para proteger las tuberías subterráneas frente a la corrosión. Este procedimiento químico, denominado protección catódica, se realiza soldando pedazos de magnesio a las tuberías de hierro. a) ¿En qué consiste el proceso de corrosión de un metal? Justifique por qué el magnesio protege las tuberías subterráneas de hierro. b) El magnesio metálico se puede obtener mediante la electrolisis de cloruro de magnesio fundido. Justifique qué sustancia gaseosa se produce en el ánodo en este proceso electrolítico. ¿Qué volumen de este gas, medido a 2,0 atm y 25 °C obtendremos, si se hace pasar una corriente de 2,50 A durante 550 minutos a través del cloruro de magnesio fundido? Datos: Constante de Faraday: $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. Constante universal de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Potenciales estándar de reducción a 298 K: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$.

Respuesta:

a) La corrosión es un proceso en el que un metal, por efecto, fundamentalmente del agua y del oxígeno del medio ambiente, experimenta una reacción de oxidación. El magnesio protege las tuberías de hierro pues, al ser aquel un elemento más reductor que éste, se oxida con mayor facilidad, por lo que el hierro quedará protegido de la oxidación.

b) El cloro es el gas producido en el ánodo, donde se produce el proceso de oxidación:



La masa de cloro obtenido al hacer pasar la corriente se deduce de:

$$\frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{35,5 \text{ g Cl}} = \frac{2,50 \cdot 550 \cdot 60 \text{ C}}{x \text{ g Cl}} \quad x = 30,35 \text{ g Cl}$$

El volumen de cloro obtenido se calcula aplicando la ecuación de los gases:

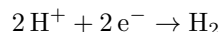
$$2,0 \cdot V = \frac{30,35}{2 \cdot 35,5} \cdot 0,082 \cdot 298 \quad V = 5,22 \text{ L Cl}_2$$

8. Unos estudiantes que realizan un experimento en el laboratorio desean comprobar si el magnesio y el cobre pueden generar hidrógeno cuando cada uno de ellos reacciona separadamente con una disolución acuosa de ácido clorhídrico diluido. Los experimentos llevados a cabo demuestran que sólo uno de los

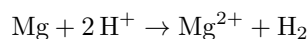
dos metales reacciona con el ácido. a) Justifique los resultados experimentales, identifique el metal que reacciona con el ácido y escriba la reacción. b) En otro experimento construyeron, en condiciones estándar y a 25 °C, una pila formada por los pares redox Mg^{2+}/Mg y Cu^{2+}/Cu . Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica global de la pila. Calcule también la fuerza electromotriz (FEM) de esta pila. Datos: Potenciales estándar de reducción a 25 °C: $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

Respuesta:

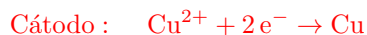
a) Para que se produzca hidrógeno, es necesario que se realice el proceso de oxidación:



Por lo que el metal se debe reducir. Este proceso se realizará si el metal es un elemento reductor, esto es, su potencial de reducción debe ser inferior al potencial de reducción del hidrógeno (cuyo valor es 0,00 V). Esto sólo se produce para el **magnesio**, siendo la reacción que tiene lugar:



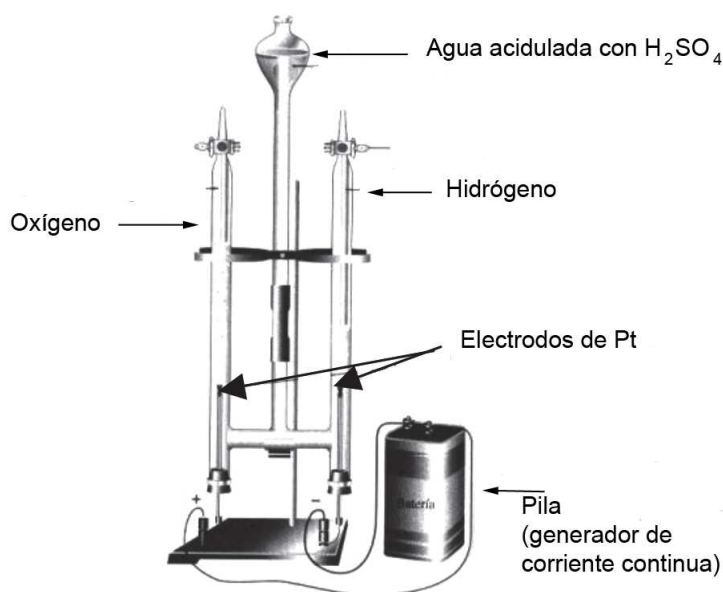
b) Las semirreacciones son las siguientes:



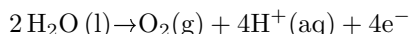
La fuerza electromotriz tiene el valor:

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-2,37) = 2,71 \text{ V}$$

9. La electrolisis del agua se puede efectuar mediante un voltámetro de Hoffmann, como se muestra en la figura:



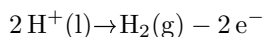
En uno de los electrodos se obtiene oxígeno según la siguiente reacción:



a) Escriba la semirreacción que tiene lugar en el otro electrodo e indique la polaridad de cada uno de ellos. ¿Qué gas se produce en el ánodo y cuál en el cátodo? ¿Es necesario suministrar energía mediante una pila en todos los procesos electrolíticos? Justifique las respuestas. b) El número de Avogadro (N_A), que indica el número de partículas que contiene un mol de partículas, se puede obtener de forma experimental mediante una electrolisis. En el laboratorio hemos llevado a cabo una electrolisis del agua; hemos suministrado a la celda electrolítica una corriente eléctrica de 2,0 A durante 60 minutos y hemos obtenido 419 mL de oxígeno, medidos a 1,0 atm y 273 K. Calcule el número de Avogadro. Datos: Carga eléctrica: 1 electrón = $1,60 \cdot 10^{-19}$ C. Constante universal de los gases ideales: $R = 0,082$ atm L K^{-1} mol^{-1} .

Respuesta:

a) La semirreacción que se produce en el otro electrodo es:



El electrodo donde se produce la **oxidación del agua** a oxígeno es el **ánodo (electrodo positivo)**, mientras que el electrodo donde tiene lugar la **reducción del H^+ es el cátodo (electrodo negativo)**. Como puede verse, se forma **hidrógeno en el cátodo** y **oxígeno en el ánodo**.

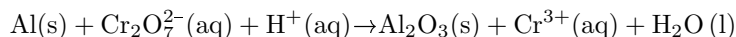
b) La masa de oxígeno obtenida por electrolisis se calcula aplicando la ecuación de los gases:

$$1,0 \cdot 0,419 = \frac{m_{\text{O}_2}}{32} \cdot 0,082 \cdot 273 \quad m_{\text{O}_2} = 0,599 \text{ g}$$

Sabiendo que un equivalente electroquímico de un elemento es depositado por una la carga correspondiente a un mol de electrones, cuyo valor es $N_A \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}$ podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{N_A \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{16/2 \text{ g O}} = \frac{2,0 \cdot 3600 \text{ C}}{0,599 \text{ g O}} \quad N_A = 6,01 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

10. Una industria obtiene aluminio metálico, $\text{Al}(\text{s})$, a partir del mineral criolita. Posteriormente, y para protegerlo de la corrosión, la capa superficial del aluminio metálico se transforma en $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ mediante la siguiente reacción química no ajustada:

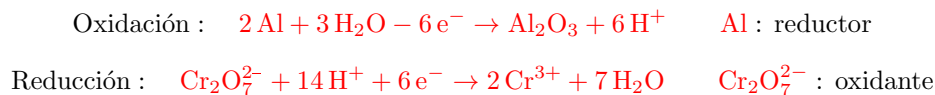


a) Justifique que la reacción del aluminio metálico con el ion dicromato en medio ácido es una reacción redox. Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción, y la reacción redox. Razone cuál de los reactivos es el oxidante. b) Explique en qué consiste el proceso de corrosión de un metal e indique los factores ambientales que lo producen. Razone si, en las mismas condiciones ambientales, es más fácil que se corroa el aluminio o el magnesio. Datos: Potenciales estándar de reducción a 25 °C: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66$ V; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37$ V.

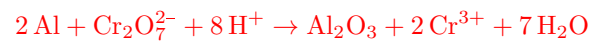
Respuesta:

a) El estado de oxidación del aluminio pasa de 0 a +3. por lo que el aluminio se oxida, mientras que el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforma en Cr^{3+} , pasando el estado de oxidación del Cr de +6 a +3, produciéndose una reducción.

Las semirreacciones son las siguientes:



Sumando las dos semirreacciones, tendremos:

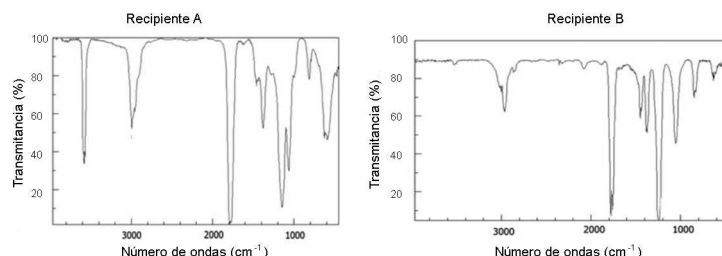


b) La corrosión es un proceso de oxidación de un metal debido a condiciones ambientales, como el oxígeno y la humedad.

Dado que el potencial de reducción del Al es mayor que el del Mg, este último tendrá mayor tendencia a oxidarse, por lo que **el Mg tenderá a corroerse con mayor facilidad** que el aluminio.

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

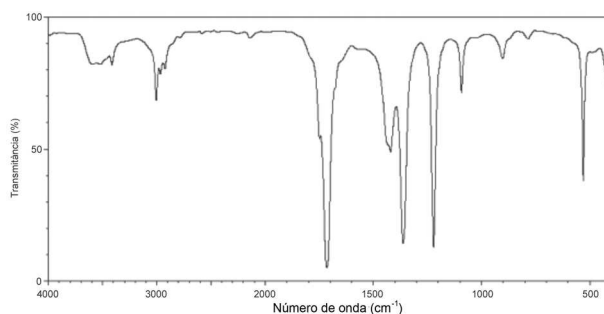
Respuesta:

- 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.
2. La acetona, también conocida como propanona, es una sustancia de bajo punto de ebullición (56°C) y miscible en agua. Se puede obtener industrialmente mediante la reacción de deshidratación del propan-2-ol, también llamado 2-propanol, según la reacción química siguiente en fase gaseosa:



- a) Para fabricar la máxima cantidad de acetona, ¿conviene trabajar a temperaturas altas o bajas? ¿A presiones altas o bajas? Justifique las respuestas. b) En el laboratorio, a una temperatura de 25°C , tenemos una muestra líquida que queremos etiquetar, pero no sabemos si se trata de acetona o

de propan-2-ol. Mediante un espectrofotómetro de infrarrojos obtenemos el gráfico siguiente para a la muestra líquida:



Explique en qué se basa la espectroscopía infrarroja y qué representan los picos que se obtienen con esta técnica. A partir del gráfico y de los datos de la tabla siguiente, indique a qué sustancia corresponde la muestra líquida y justifique la respuesta.

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de número de onda
C-H	Alcanos (C-C-H)	2 850-2 970; 1 340-1 470
	Alquenos (C=C-H)	3 010-3 095; 675-995
O-H	Alcoholes	3 200-3 600
	Ácidos carboxílicos	2 500-2 700
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1 050-1 300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1 690-1 760

Respuesta:

a) Al ser endotérmica la reacción, según el principio de Le Chatelier, la reacción tenderá a desplazarse hacia la derecha al aumentar la temperatura, es decir, **se favorece** la formación de acetona a altas temperaturas.

Un aumento en la presión (o una disminución en el volumen) tenderá a desplazar el equilibrio hacia donde el número de moles de sustancias gaseosas sea menor, esto es, hacia la izquierda, por lo que es más favorable trabajar a **bajas presiones**.

b) Una explicación del fundamento de esta técnica se encuentra en el ejercicio 1 de este apartado: “ 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 ”.

3. Del análisis de la gráfica, junto a los datos de la tabla, podemos observar un pico en las inmediaciones de 1700 cm^{-1} , lo que demuestra que el compuesto es la **propanona**.