

PRUEBAS EBAU QUÍMICA

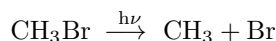
Juan P. Campillo Nicolás

16 de septiembre de 2022

www.yoquieroaprobar.es

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:

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

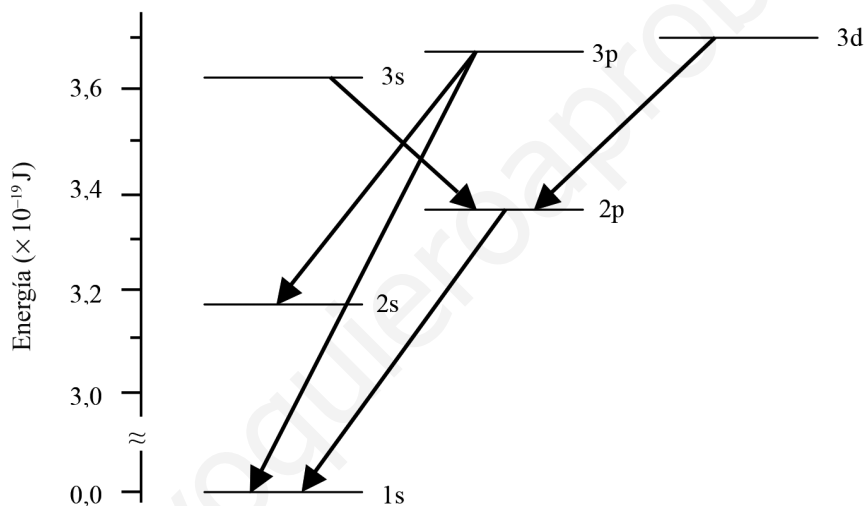
b) La primera energía de ionización de un elemento es la energía que se debe suministrar un átomo neutro en estado gaseoso para separar un electrón de dicho átomo y convertirlo, por tanto, en un ion positivo.

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 es 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.

5. La tabla periódica es una ordenación de los elementos químicos de número atómico creciente, de manera que se consiguen agrupaciones de elementos con propiedades atómicas, físicas y químicas semejantes, y variaciones continuas de estas propiedades. a) Determine la configuración electrónica de los elementos

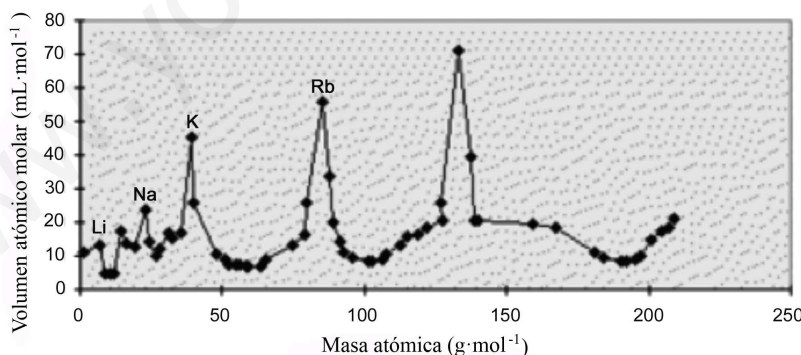
flúor, neón y sodio. Defina las propiedades periódicas: energía de ionización y afinidad electrónica. Justifique el signo y el orden de magnitud de la energía de ionización para los tres elementos. Justifique el orden de magnitud de la afinidad electrónica para los tres elementos. b) Justifique cuál es el ion más estable que se formará a partir de cada uno de los tres elementos anteriores. Justifique cuál de los iones formados tiene un menor radio. Datos: flúor, $Z = 9$; neón, $Z = 10$; sodio, $Z = 11$.

Respuesta:

a) La respectivas configuraciones electrónicas son: F: $1s^2 2s^2 2p^5$; Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$; Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Energía de ionización: energía que hay que suministrar a un átomo en estado gaseoso para que pierda un electrón. Afinidad electrónica: Energía que desprende un átomo al captar un electrón. El orden creciente de la energía de ionización será: $\text{Na} < \text{F} < \text{Ne}$, dado que el Na al perder un electrón adquiere una configuración estable de gas noble mientras que, por otra parte, el Ne es un gas noble con una configuración muy estable, que requeriría de una gran energía para hacerle perder un electrón. Puesto que es una energía que debe suministrarse en todos los casos, su signo es **positivo**. En el caso de la afinidad electrónica, el sodio necesitaría un aporte de energía (signo positivo), el F desprendería una elevada energía al convertirse en F^- , mientras que el Ne también precisaría un aporte de energía (signo +) para captar un electrón.

b) El ion más estable formado por el sodio es el Na^+ , donde dicho ion tiene una configuración de gas noble. El ion más estable del F es el F^- , donde también este ion tiene una configuración estable de gas noble. El Ne no tiene tendencia a formar iones positivos o negativos, dada su gran estabilidad. A partir de las configuraciones electrónicas: $\text{F}^- : 1s^2 2s^2 2p^6$; Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$ y $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ vemos que son las mismas en todos los casos. El radio será menor cuanto mayor sea el número atómico, pues la atracción sobre los electrones externos será de mayor intensidad. Por tanto, el ion de menor radio será el **Na^+**

6. La Asamblea General de las Naciones Unidas (ONU) declaró 2019 como Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, con el propósito de celebrar la génesis y el desarrollo de la tabla periódica desde el descubrimiento del sistema periódico de Dmitri Mendeléiev, hace ahora ciento cincuenta años. La tabla periódica es muy útil, ya que permite comparar las propiedades de los elementos a partir de la posición que ocupan en la tabla. La figura siguiente muestra la variación del volumen atómico de los elementos en función de la masa atómica de cada uno:

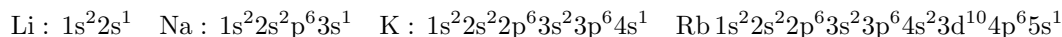


A partir de las configuraciones electrónicas y del modelo atómico de cargas eléctricas: a) Justifique la variación del volumen atómico de los metales alcalinos. b) Diga si el potasio y el magnesio, que se encuentran junto al sodio en la tabla periódica, tienen valores de energía de ionización inferiores o superiores al del sodio, y justifique las respuestas. Datos: Números atómicos (Z): $Z(\text{Li}) = 3$; $Z(\text{Na}) = 11$; $Z(\text{Mg}) = 12$; $Z(\text{K}) = 19$; $Z(\text{Rb}) = 37$.

Respuesta:

Elemento	S	Cl	K ⁺	F ⁻
1ª Energía de ionización (kJ/mol)	999,5	1251		
Radio iónico			1,34	1,34

a) Las configuraciones electrónicas de Li, Na, K y Rb son, respectivamente:



El electrón más externo se encuentra en un nivel más alto a medida que nos desplazamos hacia abajo a lo largo del grupo. Debido a este mayor alejamiento del núcleo, pese al aumento del número atómico, la fuerza de atracción por parte del núcleo es menor y, por tanto, el radio atómico es mayor.

b) La configuración electrónica del magnesio es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. El magnesio tiene un número atómico 12, y su último electrón se encuentra en el subnivel 3s. El sodio tiene también su electrón diferenciador en el subnivel 3s, pero su número atómico es 11, inferior por tanto al del magnesio. Así pues, el electrón del sodio será menos atraído por el núcleo, con lo que la energía de ionización de este magnesio será **mayor** que la del sodio. En cuanto al potasio, su electrón diferenciador es menos atraído por el núcleo que el del sodio, al encontrarse en un nivel superior. Su energía de ionización es **menor** que la del sodio.

7. Las propiedades periódicas de los elementos químicos son propiedades fisicoquímicas que se repiten con una cierta regularidad en los grupos y periodos de la tabla periódica de los elementos. La razón de este regularidad tiene que ver con la configuración electrónica de los elementos. La siguiente tabla recoge algunas propiedades de cuatro elementos químicos:

a) ¿Por qué la primera energía de ionización del cloro es mayor que la del azufre? a) Por qué la primera energía de ionización del cloro es mayor que la del azufre? ¿El cociente de radios atómicos del potasio y del flúor (r_K/r_F) es superior a 1? Justifique sus respuestas basándose en las configuraciones electrónicas y en el modelo atómico de cargas eléctricas b) Justifique por qué podemos ionizar el cloro atómico si le hacemos llegar radiación ultravioleta (UV). La radiación visible no es capaz de ionizar el cloro, pero sí de excitarlo. ¿Qué sucede en este proceso de excitación? Datos: Números atómicos: $Z(F) = 9$; $Z(S) = 16$; $Z(Cl) = 17$; $Z(K) = 19$. Número de Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Constante de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$. Radiación ultravioleta (UV): longitud de onda entre 15 nm y 400 nm. $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$.

Respuesta:

a) Atendiendo a las respectivas configuraciones electrónicas: S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ y Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ veremos que el último nivel es el mismo para ambos elementos, pero el número atómico del cloro es mayor, por lo que atraerá con mas fuerza a los electrones más alejados. La energía necesaria para extraer un electrón del cloro será, por tanto, **mayor que la del S**. El cociente **es superior a uno** puesto que el K posee un electrón más que el K^+ . El radio de un ion positivo es inferior al del átomo neutro, mientras que el radio del ion negativo es mayor que el del átomo neutro por lo que el F tiene un radio menor que el del F^- . b) La energía de ionización del Cl, expresada en J·átomo⁻¹es:

$$\frac{1251 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,08 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{átomo}^{-1}$$

La longitud de onda de un fotón que suministre esa cantidad de energía es:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2,08 \cdot 10^{-18}} = 9,56 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Encontrándose este valor comprendido entre los valores de la longitud de onda que se mencionan en el enunciado. Por tanto, **el cloro se puede ionizar mediante radiación ultravioleta**. La excitación de un átomo de cloro supone la **promoción de un electrón de un nivel de energía a otro superior**, sin que el electrón deje de pertenecer al átomo.

8. La tabla periódica actual está ordenada por el número atómico de los elementos químicos y nos suministra datos de propiedades tales como el radio atómico o iónico, la energía de ionización, la afinidad electrónica o la electronegatividad de los elementos, que varían de forma regular en un grupo o en un período. a) Defina los términos: número atómico, energía de ionización, afinidad electrónica y electronegatividad de un elemento químico b) La primera energía de ionización de tres elementos químicos es 418 kJ mol^{-1} , 497 kJ mol^{-1} y 736 kJ mol^{-1} , respectivamente. Sabemos que estos valores corresponden al magnesio, al potasio y al sodio, pero desconocemos qué valor corresponde a cada uno de ellos. Escriba la configuración electrónica de los tres elementos y justifique qué valor de la energía de ionización asignaría al magnesio y cuál al sodio. Compare razonadamente el radio del átomo de Na con el del ion Na^+ . Datos: Números atómicos: $Z(\text{Na}) = 11$; $Z(\text{Mg}) = 12$; $Z(\text{K}) = 19$,

Respuesta:

a) Número atómico: número de protones que posee un átomo. Energía de ionización: energía que hay que suministrar a un átomo en estado gaseoso para hacerle perder un electrón. Afinidad electrónica: energía que desprende un átomo en estado gaseoso cuando capta un electrón. Electronegatividad: tendencia a un elemento a atraer hacia sí los electrones compartidos con otro átomo.

b) La energía de ionización aumenta de abajo hacia arriba y de izquierda a derecha en la tabla periódica. El potasio tiene su electrón más externo en un nivel superior al del sodio, por lo que este último atrae con más fuerza al electrón más externo. Por otra parte, el magnesio tiene un mayor número atómico que el sodio, estando su electrón más externo en el mismo nivel que el del sodio. En consecuencia, el núcleo de magnesio atrae con más fuerza a su electrón más externo. Por tanto, la mayor energía de ionización ($736 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponderá al **magnesio**, la segunda ($497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponderá al **sodio**, mientras que la tercera ($418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponderá al **potasio**. Las correspondientes configuraciones electrónicas son las siguientes:



El radio del **Na es mayor que el del Na^+** , ya que el último electrón de éste se encuentra más cercano al núcleo.

9. El elemento potasio se encuentra en la naturaleza en forma de catión potasio, que es indispensable para los seres vivos, ya que participa en importantes funciones biológicas. a) Explique qué es la energía de ionización y justifique su signo. Si la energía de ionización del potasio es de 418 kJ mol^{-1} , calcule la energía mínima que debe tener un fotón para poder ionizar un átomo de potasio. Calcule la frecuencia asociada a este fotón. Según los datos de la siguiente tabla, ¿cuáles son las zonas del espectro de la luz en que se podría ionizar al átomo de potasio? Razone la respuesta.

λ (m)	10^2	10^0	10^{-3}	10^{-6}	10^{-7} 10^{-8}	10^{-9}	10^{-12}
Zona espectral	ondas de radio	microondas	infrarroja	visible	ultravioleta	rayos X	rayos γ

b) El radio del átomo de potasio, ¿será mayor o menor que el radio del catión potasio? La segunda energía de ionización del potasio, ¿será mayor o menor que su primera energía de ionización? Justifique sus respuestas, basándose en las configuraciones electrónicas y el modelo atómico de cargas eléctricas. Datos: Número atómico del potasio $Z(\text{K}) = 19$. Número de Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Constante de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

Respuesta:

a) La energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo en estado gaseoso para hacerle perder un electrón. Dado que el electrón está sometido a una fuerza de tracción por parte del núcleo, el átomo deberá absorber energía para hacerle perder el electrón. La energía absorbida tiene signo positivo.

La energía del fotón capaz de ionizar el átomo de potasio será: $E = h \cdot \nu$

$$E = \frac{4,18 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6,94 \cdot 10^{-19} \text{ J/átomo}$$

La frecuencia asociada se deduce de:

$$E = h\nu \quad \nu = \frac{6,94 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 1,047 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$$

La correspondiente longitud de onda sería:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1,047 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}} = 2,86 \cdot 10^{-7} \text{m}$$

Por tanto, será capaces de ionizar al átomo de potasio las radiaciones **desde la ultravioleta hasta los rayos γ** .

b) A partir de las siguientes configuraciones electrónicas:



Si comparamos el radio del potasio con el del ion potasio veremos que, al tener un electrón menos el ion, la carga nuclear efectiva para éste es mayor que para el átomo de K, a la vez que la distancia del electrón más externo al núcleo es menor. Por tanto, el radio del ion K^+ es **menor** que el del átomo de K.

La segunda energía de ionización para el potasio le llevaría a una configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. La carga nuclear efectiva será mayor para este ion, por lo que el electrón más externo será más atraído, y la energía necesaria para arrancar el segundo electrón sería **mayor** que la correspondiente a la primera ionización.

10. Un ensayo a la llama es un procedimiento usado en química para detectar la presencia de determinados iones metálicos, y que se basa en el espectro de emisión característico de cada elemento. En la tabla siguiente se citan diversos elementos metálicos y se especifica el color de la luz que emiten cuando son excitados con la llama de un mechero de gas:

Color de llama de algunos elementos y λ asociada del espectro electromagnético					
Elemento	Li	Ca	Na	Cu	K
Color de la llama	rojo	naranja	amarillo	verde	violeta
Longitud de onda (nm)	740-625	625-590	590-565	565-520	430-380

a) Sabemos que la luz emitida por un elemento corresponde a una transición electrónica de $3,79 \times 10^{-19} \text{ J}$. ¿Se trata de alguno de los elementos de la tabla? Justifique la respuesta. De todas las emisiones posibles de la tabla en la región del visible, ¿cuál tiene más energía? Justifique la respuesta. b) Defina el término energía de ionización. ¿Cuál de los elementos siguientes tiene una mayor energía de ionización, K o Ca? La segunda energía de ionización del Ca ¿será mayor o menor que la primera energía de ionización? Justifique las respuestas basándose en las configuraciones electrónicas y en el modelo atómico de cargas eléctricas. Datos: Números atómicos: $Z(\text{K}) = 19$; $Z(\text{Ca}) = 20$. Constante de Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$. Velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Respuesta:

a) La longitud de onda correspondiente a esta transición es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3,79 \cdot 10^{-19}} = 5,24 \cdot 10^{-7} \text{ m (524 nm)}$$

Por tanto, esta transición corresponde al **cobre**, ya que esta longitud de onda corresponde al color verde. La energía máxima corresponde a la emisión cuya longitud de onda sea menor, ya que, como hemos visto, la energía depende inversamente de la longitud de onda. Por tanto, la mayor energía corresponderá a la **luz violeta**.

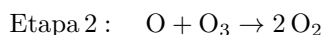
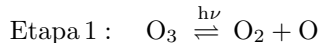
b) La energía de ionización es la energía que debe suministrarse a un elemento en estado gaseoso para hacerle perder un electrón. Los elementos K y Ca se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, siendo sus configuraciones electrónicas respectivas $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, encontrándose el Ca más a la derecha. Como la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha para los elementos de un periodo, el radio atómico será menor, y los electrones más externos se encuentran más atraídos por el núcleo en el caso del **Ca**, por lo que será mayor la energía de ionización de este elemento. Las configuraciones electrónicas respectivas de Ca y Ca^+ serán: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. La segunda energía de ionización del Ca será **mayor que la primera**, al encontrarse el electrón extremo más atraído por el núcleo, al eliminarse el efecto pantalla del otro electrón, que posee el átomo neutro en el último nivel

2. ESTEQUIOMETRÍA.

www.yoquieroaprobar.es

3. CINÉTICA DE REACCIONES.

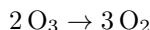
1. El ozono, una sustancia que actúa como filtro para las radiaciones solares, se puede descomponer en oxígeno, en la estratosfera, mediante un proceso exotérmico que consta de las dos etapas elementales siguientes:



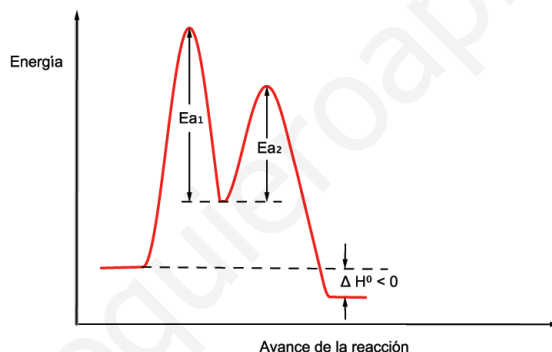
A 300 K de temperatura, las energías de activación son $103,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 1, y $17,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la etapa 2. a) Escriba la reacción global del proceso de descomposición del ozono. Haga una representación gráfica aproximada, que muestre la energía en función de la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

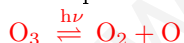


La representación gráfica podría ser la siguiente:

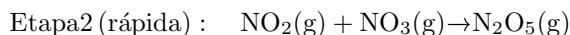
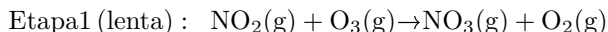


b) En una reacción química, al pasar de los reactivos a los productos existe un estado intermedio entre ambos, que se denomina complejo activado, de mayor energía que reactivos y productos. La energía de activación es la energía que hay que suministrar a los reactivos para alcanzar el estado de transición.

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.

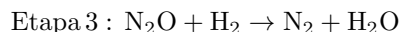
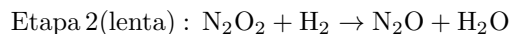
Según la teoría de colisiones, la energía de activación será tanto mayor cuanto más lento sea el proceso, por lo que la primera etapa (lenta) tendrá una mayor energía de activación.

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

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

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



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

Respuesta:

a) La ecuación de velocidad tiene la expresión:

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

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

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

Repitiendo el procedimiento para los experimentos 2 y 3:

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

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

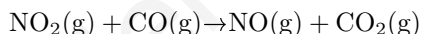
$$3,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,60^2 \cdot 0,37 \quad k = 0,0225 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Los órdenes parciales son **2 para el NO** y **1 para el 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:

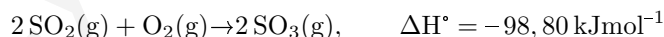
$$\frac{5,703 \cdot 10^{-3}}{6,338 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,15}{0,05}\right)^{\alpha} \quad 9 = 3^{\alpha} \quad \alpha = 2$$

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).

Mecanismo A Etapa única (muy lenta): $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

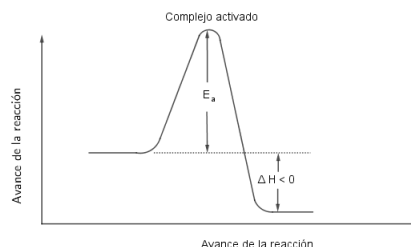
Mecanismo B Etapa 1 (rápida): $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}), \quad \Delta H^\circ < 0$

Etapa 2 (lenta): $2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ < 0$

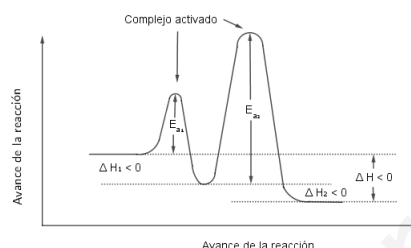
a) Dibuje, de manera aproximada, un gráfico de la energía respecto a la coordenada de reacción para el mecanismo A, y otro para el mecanismo B. Indique en los gráficos las energía de activación, los estados de transición (complejo activado) y la variación de entalpía de la reacción global b) Los estudios 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:

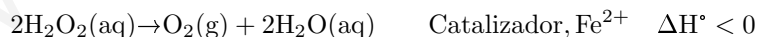
$$v = k[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2$$

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.

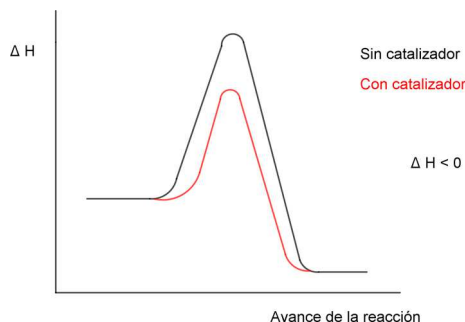
6. En muchas series policíacas hemos visto a los detectives utilizar un líquido que produce luminiscencia cuando se aplica sobre lugares en los que existen restos de sangre. Este líquido es una solución de luminol con peróxido de hidrógeno en medio básico. La reacción luminiscente se produce cuando el luminol es oxidado por el oxígeno que se produce en la descomposición del agua oxigenada:



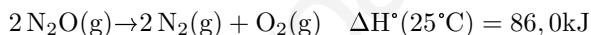
Un requisito imprescindible es la presencia de un catalizador para la anterior reacción. En la detección de sangre, el catalizador es el hierro, presente en la hemoglobina de los glóbulos rojos. a) Para la reacción de descomposición del agua oxigenada: i) Dibuje el diagrama energético de la reacción catalizada y de la no catalizada. ii) Compare la variación de entalpía de la reacción catalizada y de la no catalizada. b) Teniendo en cuenta el modelo del estado de transición: i) ¿Qué es la energía de activación? ii) Compare las energías de activación de la reacción catalizada y de la no catalizada. iii) ¿Cómo se modifica la velocidad de reacción si aumentamos la temperatura?

Respuesta:

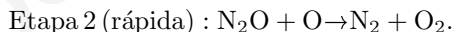
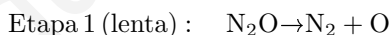
a) i) Los correspondientes diagramas energéticos son: (página siguiente)



- ii) La variación en entalpía **es la misma**, exista o no catalizador.
- b) i) La energía de activación es **la energía mínima que debe aportarse** para hacer posible una reacción química.
- ii) La energía de activación **es menor en el caso de una reacción catalizada**.
- iii) La velocidad de reacción **aumenta** al aumentar la temperatura, al aumentar el porcentaje de moléculas cuya energía es superior a la energía de activación.
7. El monóxido de dinitrógeno u óxido nitroso (N_2O) es conocido como gas hilarante o gas de la risa. Los dentistas lo utilizan como agente sedante, seguro y eficaz, para conseguir que el paciente se sienta más cómodo y relajado durante determinados procedimientos dentales. En ciertas condiciones, este óxido puede descomponerse según la siguiente reacción:



- a) Justifique cuantitativamente que esta reacción no será espontánea en condiciones estándar y a 25°C . ¿A partir de qué temperatura lo sería, suponiendo que los valores de entalpía y entropía estándar no varían con la temperatura? b) La descomposición en fase gaseosa del óxido nitroso se produce mediante el mecanismo de reacción siguiente, que consta de dos etapas elementales:



Dibuje de forma aproximada un gráfico de la energía respecto a la coordenada de la reacción; indique en el gráfico la energía de activación, los estados de transición y la variación de entalpía de la reacción global. A partir de las etapas del mecanismo de reacción, justifique que la reacción global es de primer orden. Datos: Entropías estándar absolutas a 25°C : $S^\circ(\text{N}_2) = 191,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{N}_2\text{O}) = 220,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

- a) En condiciones estándar, el valor de ΔG^0 será:

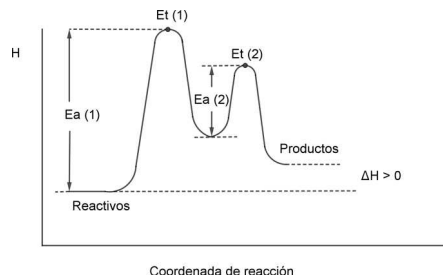
$$\Delta G^0 = 86,0 - 298(2 \cdot 191,6 + 205,2 - 2 \cdot 220,0) 10^{-3} > 0 \quad \text{La reacción no es espontánea}$$

Para que la reacción sea espontánea, deberá cumplirse que:

$$\Delta G^0 = 86,0 - T(2 \cdot 191,6 + 205,2 - 2 \cdot 220,0) 10^{-3} < 0$$

$$T > \frac{86,0}{(2 \cdot 191,6 + 205,2 - 2 \cdot 220,0) 10^{-3}} = 579,5 \text{ K}$$

- b) La representación gráfica aproximada es la siguiente:



Puesto que la etapa lenta es la que determina la velocidad de la reacción, dicha velocidad vendrá dada por: $v = k [N_2O]$. Al ser 1 el exponente de la concentración de N_2O , la reacción es de **primer orden**.

8. La mayoría de las reacciones químicas son el resultado de diversas etapas. Para determinar la ecuación de velocidad de la siguiente reacción química:



Se ha observado experimentalmente que el mecanismo de la reacción es: Etapa 1 (lenta): $2 NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2$. Etapa 2 (rápida): $H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2 H_2O$ a) ¿Cuál de las dos etapas determina la velocidad de la reacción química? Escriba la ecuación de velocidad y justifique la respuesta. Indique los órdenes parciales de la ecuación de velocidad respecto a cada uno de los reactivos y el orden total de la reacción. Justifique las unidades de la constante de velocidad b) Represente en un gráfico la energía de la reacción en función de la coordenada de reacción, e indique la energía de activación en las dos etapas, la variación de entalpía, los complejos activados y el intermedio de la reacción. Justifique, a partir del modelo cinético del estado de transición, cuál de las dos etapas tendrá una energía de activación más elevada.

Respuesta:

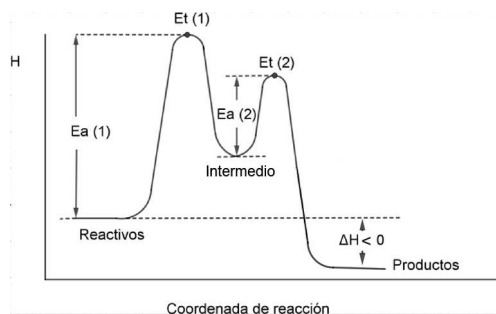
a) La velocidad de la reacción viene determinada por la etapa lenta. La ecuación de velocidad se puede escribir de la forma:

$$v = k[NO]^2[H_2]$$

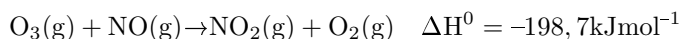
Dado que en la ecuación de velocidad aparece el producto de las concentraciones de los reactivos de la etapa lenta, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Los órdenes parciales serán: **2 para el NO y 1 para el H₂**, siendo la suma de ambos, es decir, **3, el orden total de la reacción**. Despejando la constante de velocidad, tendremos:

$$k = \frac{v}{[NO]^2[H_2]} \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

b) La representación gráfica es la siguiente:



- a) Los óxidos de nitrógeno destruyen la capa de ozono de la atmósfera, ya que catalizan la descomposición del ozono según la reacción:



Hemos realizado cuatro experimentos para determinar la velocidad inicial de la reacción a diferentes concentraciones, y hemos obtenido los siguientes resultados:

Experimento	$[\text{O}_3]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{NO}]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Velocidad inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,020	0,025	42,0
2	0,015	0,010	12,6
3	0,015	0,030	37,8
4	0,010	0,050	42,0

- a) Justifique el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos, el orden total de la reacción, y calcule la constante de velocidad. b) Partiendo del modelo cinético de colisiones, justifique el efecto de la temperatura y del volumen del reactor sobre la velocidad de la reacción. ¿Qué es un catalizador? Explique cómo actúa un catalizador en una reacción química a partir de un modelo cinético.

Respuesta:

- a) La expresión de la velocidad de la reacción es del tipo:

$$v = k[\text{O}_3]^\alpha [\text{NO}]^\beta$$

Sustituyendo los resultados de los experimentos 2 y 3, y dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{12,6}{37,8} = \frac{0,015^\alpha \cdot 0,010^\beta}{0,015^\alpha \cdot 0,030^\beta} \quad 0,333 = \left(\frac{1}{3}\right)^\beta \quad \beta = 1$$

Sustituyendo ahora los valores de los experimentos 1 y 4, y procediendo como anteriormente:

$$\frac{42,0}{42,0} = \frac{0,020^\alpha \cdot 0,025}{0,010^\alpha \cdot 0,050} \quad 1 = 2^\alpha \left(\frac{1}{2}\right) \quad \alpha = 1$$

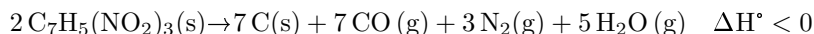
El orden de la reacción es **1, tanto para el O₃, como para el NO**. El orden total será la suma de los órdenes parciales, es decir, **2**. Para calcular la constante de velocidad, tomamos los datos de cualquiera de los experimentos, por ejemplo, el 1:

$$k = \frac{42,0}{0,020 \cdot 0,025} = 84000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) Un aumento de temperatura implica una mayor energía cinética de las moléculas, con lo que **el número de choques eficaces se incrementa y, por tanto, también lo hace la velocidad de la reacción**. Un aumento en el volumen implica que **disminuye la posibilidad de que se produzcan choques eficaces, con lo que disminuiría la velocidad de la reacción**. Un catalizador es una sustancia que incrementa (en ocasiones disminuye, para un catalizador negativo) la velocidad de la reacción al disminuir (aumentar si el catalizador es negativo) la energía de activación, sin consumirse en 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Respuesta:

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

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

Sustituyendo valores, tendremos:

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

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:

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

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

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

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

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

b) La entalpía de la reacción puede expresarse como:

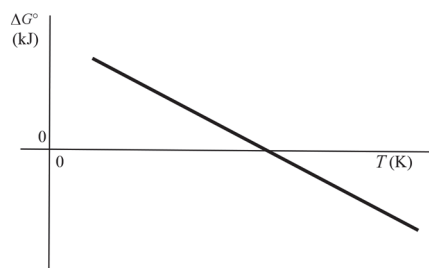
$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

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

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;

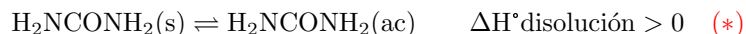
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

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:

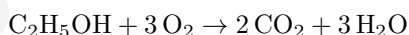


Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Densidad del etanol líquido = 780 g L^{-1} . Entalpía estándar de formación a 298 K:

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.

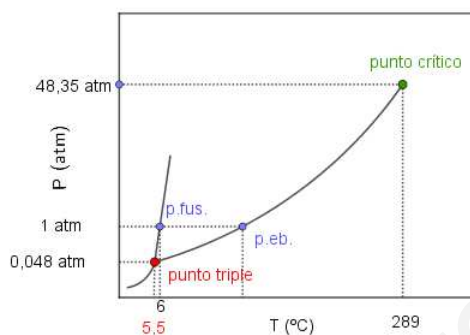
b) El significado de cada uno de los pictogramas, de izquierda a derecha es el siguiente: **Inflamable**, **Peligro para la salud**, puede producir irritación cutánea, **Peligro grave para la salud** por ingestión o inhalación y **Nocivo para el medio ambiente acuático**.

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:



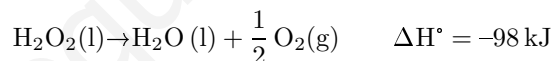
b) Para la vaporización del benceno, podemos escribir:

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

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

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:

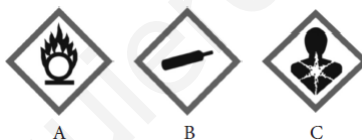
$$\nu = \frac{3,00 \cdot 10^8}{4,05 \cdot 10^{-7}} = 7,41 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

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

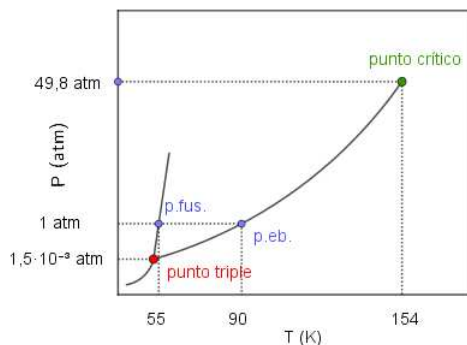
a) Defina el término punto triple de una sustancia. Haga un dibujo aproximado del diagrama de fases del oxígeno y señale los cuatro puntos indicados en la tabla. b) La ficha de seguridad del oxígeno contiene los siguientes símbolos:



¿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:



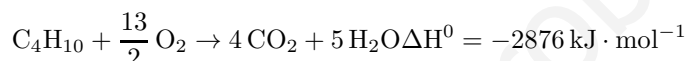
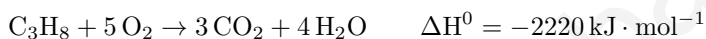
b) El significado de los pictogramas es el siguiente: A: **Comburente**: puede provocar un incendio o

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:

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

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

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

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

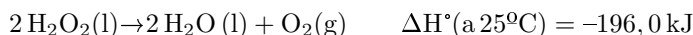
$$\Delta H = m \cdot 4180 (80 - 20) = 250800 \text{ m J}$$

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

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

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

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° 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 **espontánea**.

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:



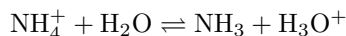
a) Explique el procedimiento experimental que seguiría en el laboratorio para determinar la entalpía de disolución del nitrato de amonio en agua, e indique el nombre del material de laboratorio que utilizaría. ¿Qué medidas experimentales y qué otros datos necesitamos para calcular la entalpía de este 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:

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

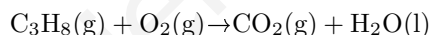
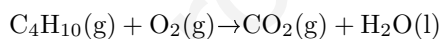
$$\Delta H^0 = 2\Delta H_{\text{C-C}}^0 + 8\Delta H_{\text{C-H}}^0 + 5\Delta H_{\text{O=O}}^0 - 6\Delta H_{\text{C=O}}^0 - 8\Delta H_{\text{O-H}}^0$$

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

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

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

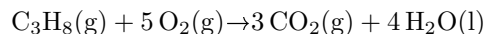
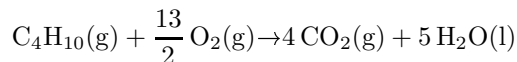
14. El butano y el propano son dos combustibles gaseosos utilizado en la industria y el hogar. Les reacciones no ajustadas de combustión de estos gases son la siguientes:



a) Ajuste las reacciones. Calcule la entalpía estándar de combustión del butano y del propano a presión constante. b) Uno de los gases causantes del efecto invernadero es el CO₂. Justifique cuál de los dos combustibles genera mayor número de moles de CO₂ por cantidad de calor liberada a presión constante. Datos: Entalpías estándar de formación a 25 °C: $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -126,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) = -103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Temperatura del experimento: 25 °C.

Respuesta:

a) Las reacciones ajustadas son las siguientes:



Las respectivas entalpías de combustión son las siguientes:

$$\text{Butano : } 4(-393,5) + 5(-285,8) - (-126,2) = -2876,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Propano : } 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El número de moles de CO₂ liberados por kJ desprendido será, respectivamente:

$$\text{Butano : } \frac{4, \text{ mol}}{2876,8} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kJ}^{-1}$$

$$\text{Propano : } \frac{3, \text{ mol}}{2219,9} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kJ}^{-1}$$

15. En la fabricación del ácido nítrico a partir del amoníaco, en primer lugar se debe oxidar catalíticamente este compuesto según la reacción: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ΔS° (a 25°C) = $180,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. El proceso industrial seguido, que permite obtener valores altos de rendimiento y de velocidad de reacción, consiste a mezclar amoníaco vaporizado y filtrado con una corriente de aire filtrado y comprimido. Posteriormente, la mezcla amoníaco-aire se pone en contacto con una malla que contiene platino y rodio, que se encuentra a 900°C de temperatura, donde se produce la reacción química. a) Calcule la variación de entalpía estándar de la reacción a 25°C . Justifique si la espontaneidad de esta reacción depende o no de la temperatura. b) Diga con qué unidades se expresa la velocidad de reacción, y justifique la respuesta. Explique cuál es la función de la malla de platino y rodio en la reacción anterior y razone si la malla modifica el valor de la entalpía estándar de la reacción. Datos: Entalpías estándar de formación a 25°C : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) = +90,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nota: Suponga que la entalpía y la entropía estándar de la reacción no varían con la temperatura.

Respuesta:

- a) La variación de entalpía estándar es:

$$\Delta H^0 = 4 \Delta H_f^0(\text{NO g}) + 6 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 4 \Delta H_f^0(\text{NH}_3, \text{g})$$

$$\Delta H^0 = 4 \cdot 90,3 + 6(-241,8) - 4(-46,1) = -905,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La energía libre de Gibbs para esta reacción será: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. La reacción es exotérmica ($\Delta H^0 < 0$), mientras que la variación de entropía es positiva, con lo que el término $T\Delta S^0$ será siempre negativo. Por tanto, ΔG^0 será siempre negativo, por lo que la reacción será espontánea, independientemente de la temperatura.

- b) La velocidad de reacción se expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, puesto que la reacción se puede expresar como:

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

La malla de platino y rodio actúa como **catalizador**, aumentando la velocidad de la reacción. En ningún caso hace variar la entalpía de la reacción.

16. El airbag (o cojín de seguridad) está considerado, en combinación con el cinturón de seguridad, como uno de los mejores sistemas para reducir las lesiones ocasionadas por accidentes de tráfico. Cuando un vehículo recibe un fuerte impacto, la azida de sodio (NaN_3) que llevan los airbags se descompone rápidamente, formando nitrógeno gaseoso, que llena el cojín y amortigua el golpe de los ocupantes. a) La azida de sodio se prepara comercialmente a partir de la reacción entre el monóxido de dinitrógeno y el amido de sodio, según la reacción:



Cuando reaccionan a presión constante 4,0 mol de NaNH_2 con un exceso de N_2O , en condiciones estándar y a 298 K, se absorben 111,6 kJ de energía en forma de calor. Calcule la entalpía estándar de formación de la azida de sodio a esta temperatura b) En la bibliografía podemos hallar los datos siguientes en relación con los cambios de fase del nitrógeno (N_2): Defina el término punto triple de una

Punto de fusión	Punto de ebullición	Punto triple
1,00 atm 63,30 K	1,00 atm 77,40	0,123 atm 63,15

sustancia. Haga un dibujo aproximado del diagrama de fases del nitrógeno, señalando sobre él los tres puntos que figuran en la tabla, e indique las zonas en las que el nitrógeno se encuentra en fase sólida, líquida y gaseosa. Razone si es posible sublimar el nitrógeno a presión atmosférica. Datos: Entalpías estándar de formación a 298 K: $\Delta H_f^0(\text{N}_2\text{O}, \text{g}) = 82,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; ΔH_f^0

$$(\text{NaNH}_2, \text{s}) = -123,7 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{s}) = -425,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Respuesta:

a) Al reaccionar 4,0 mol de NaNH_2 se absorben 111,6 kJ, por lo que al reaccionar 2 mol (necesarios para obtener 1 mol de NaN_3), se absorberán 55,8 kJ, con lo que $\Delta H_{\text{reacción}} = 55,8 \text{ kJ}$. Si tenemos en cuenta los datos que suministra el enunciado:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_f^0(\text{NaN}_3, \text{g}) + \Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{s}) + \Delta H_f^0(\text{NH}_3, \text{g}) - 2 \Delta H_f^0(\text{NaNH}_2, \text{s}) - \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{O}, \text{g})$$

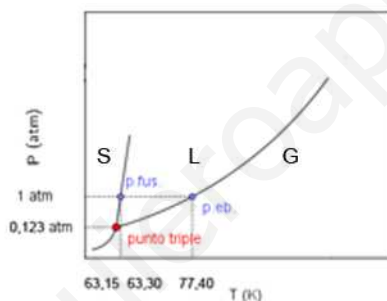
Despejando:

$$\Delta H_f^0(\text{NaN}_3, \text{g}) = \Delta H_{\text{reacción}} - \Delta H_f^0(\text{NaOH}, \text{s}) - \Delta H_f^0(\text{NH}_3, \text{g}) + 2 \Delta H_f^0(\text{NaNH}_2, \text{s}) + \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{O}, \text{g})$$

Sustituyendo valores:

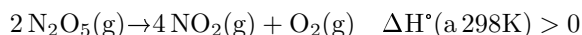
$$\Delta H_f^0(\text{NaN}_3, \text{g}) = 55,8 + 425,2 + 46,1 - 2 \cdot 123,7 + 82,0 = \mathbf{361,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

b) Se define el punto triple de una sustancia como la combinación de presión y temperatura a la cual coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa de aquella. Una representación aproximada del diagrama de fases del nitrógeno es la siguiente:



A partir de esta representación gráfica, vemos que **no es posible** sublimar el nitrógeno a presión atmosférica, pues para pasar de sólido a gas, existe una zona intermedia en la que el nitrógeno se encuentra en estado líquido.

17. El pentaóxido de dinitrógeno es un compuesto altamente reactivo que puede dar lugar a diferentes reacciones de descomposición en fase gaseosa, como por ejemplo:



a) Razone cualitativamente si la variación de entropía estándar (ΔS°) de la reacción anterior, a 298 K, es positiva o negativa. Calcule el valor a partir de los datos de la siguiente tabla termodinámica: Diga

Sustancia	O_2	NO_2	N_2O_5
Entropía estándar absoluta S^0 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	205,0	240,1	355,7

si la reacción de descomposición del N_2O_5 en NO_2 y O_2 es espontánea a temperaturas altas o bajas, y justifique de forma cualitativa la respuesta. Suponga que los valores de entalpía y entropía estándar no varían con la temperatura. b) Al estudiar la cinética de descomposición del N_2O_5 en NO_2 y O_2 , a la temperatura de 298 K, hemos obtenido los siguientes datos experimentales: Determine el orden de reacción, y calcule el valor de la constante de velocidad. Razone, a partir de un modelo cinético, qué efecto tiene sobre la velocidad de reacción la adición de un catalizador.

Respuesta:

$[\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]$ (mol L ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$
Velocidad de reacción (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$

a) La variación de entropía estándar de la reacción debe ser **positiva**, pues aumenta el número de moles de sustancias gaseosas y, por tanto, el grado de desorden. b) La variación de entropía es:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{\text{prod}} - \Delta S^0_{\text{react}} = 4 \cdot 240,1 + 205,0 - 2 \cdot 355,7 = 454 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacción es endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), mientras que el incremento de entropía es positivo. de esta forma, tendremos:

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

ΔG^0 no será negativa a cualquier temperatura, sino sólo a temperaturas superiores a un determinado valor T. Por tanto, **será espontánea a temperaturas altas**. b) La velocidad de reacción se puede expresar en la forma: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$. Sustituyendo valores, tendremos:

$$8,5 \cdot 10^{-5} = k[5,00 \cdot 10^{-2}]^\alpha$$

$$5,1 \cdot 10^{-5} = k[3,00 \cdot 10^{-2}]^\alpha$$

Dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{8,5 \cdot 10^{-5}}{5,1 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{3,00 \cdot 10^{-2}} \right)^\alpha \quad 1,667 = 1,667^\alpha \quad \alpha = 1$$

La velocidad de reacción es, por tanto: **$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$** . El orden de la reacción es 1. la constante de velocidad tiene el valor:

$$k = \frac{8,5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La adición de un catalizador disminuye la energía de activación, tanto de la reacción directa como de la inversa. El resultado es un aumento en la velocidad de la reacción.

18. El etíno (C_2H_2), conocido habitualmente como acetileno, es el alquino más sencillo que existe, siendo muy habitual su utilización en equipos de soldadura. En este proceso, podemos unir dos piezas metálicas a la temperatura de fusión (aproximadamente, 3200°C) por medio del calor generado por la llama formada por la combustión de acetileno con oxígeno. a) Escriba e iguale la reacción de combustión del acetileno gaseoso. ¿Qué cantidad de calor se desprenderá al quemar, a presión constante, 100 L de acetileno con 500 L de oxígeno, ambos medidos a 1,0 atm y 298 K? Nota: Suponga que en la reacción de combustión se forma agua en estado líquido y dióxido de carbono en estado gaseoso. b) Calcule la entalpía estándar de formación del acetileno gaseoso a 298 K. Razone si se desprende más calor en la formación de un mol de acetileno a presión constante o a volumen constante. Datos: Entalpía estándar de combustión del acetileno a 298 K (por mol de sustancia que se quema): $\Delta H_c^\circ = -226,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Constante de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Entalpías estándar de formación a 298 K: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) La reacción de combustión ajustada es la siguiente:



Al encontrarse ambos gases en las mismas condiciones, 2 L de C_2H_2 se queman con 5 L de O_2 , por lo que 100 L de acetileno se combinan con 250 L de oxígeno, siendo, por tanto, el acetileno el reactivo limitante. El número de moles de acetileno será:

$$1 \cdot 100 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \quad n = 4,09 \text{ mol C}_2\text{H}_2$$

:

$$\frac{2 \text{ mol C}_2\text{H}_2}{2(-226,0) \text{ kJ}} = \frac{4,09 \text{ mol C}_2\text{H}_2}{x \text{ J}} \quad x = -924,34 \text{ kJ}$$

b) La entalpía de la reacción es la siguiente:

$$2(-226,0) = 4(-393,8) + 2(-285,8) - 2\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2)$$

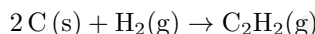
Con lo que la entalpía de formación del acetileno es:

$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{2(-226,0) - 4(-393,8) - 2(-285,8)}{-2} = -847,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El calor de formación del acetileno a presión constante es igual a ΔH^0 , mientras que el calor a volumen constante es igual a la variación de energía interna, ΔU^0 . La relación entre ambas expresiones es:

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(PV) = \Delta U^0 + RT\Delta n$$

Δn es la diferencia entre los moles de productos y reactivos en estado gaseoso. Puesto que la formación del acetileno se puede representar por:



El valor de Δn será cero, por lo que en la formación de acetileno **se desprenderá la misma energía**, tanto si el proceso se realiza a presión constante como a volumen constante.

19. El benceno (C_6H_6) es un hidrocarburo peligroso, ya que emite vapores tóxicos que pueden producir cáncer. Se pueden producir trazas de benceno en la combustión incompleta de materiales ricos en carbono, como últimamente en las erupciones volcánicas y en incendios forestales, siendo además un componente del humo de los cigarrillos. La reacción de combustión del benceno es la siguiente: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$. a) Calcule el calor a presión constante que se desprenderá en la combustión de 20 kg de benceno líquido en condiciones estándar. b) El benceno es un hidrocarburo que se puede vaporizar en condiciones estándar a 25°C . Explique qué es la entalpía de vaporización de una sustancia, y calcule la entalpía molar de vaporización del benceno líquido en condiciones estándar y a 25°C . ¿Cuál será la energía en forma de calor a presión constante necesaria para vaporizar 1 kg de benceno? Datos: Masas atómicas relativas: $\text{H} = 1,0$; $\text{C} = 12,0$. Entalpías estándar de formación a 298 K :

Sustancia	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$
$\Delta H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-286	-394	49	83

Respuesta:

a) A partir de la reacción de combustión antes indicada, la entalpía de dicha reacción es

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{prod.}}^0 - \Delta H_{\text{react.}}^0 = 6(-394) + 3(-286) - 49 = -3271 \text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta que 1 mol de benceno (78 g) desprende al quemarse 3271 kJ, podremos establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{72 \text{ g C}_6\text{H}_6}{-3271 \text{ kJ}} = \frac{20000 \text{ g C}_6\text{H}_6}{x \text{ kJ}} \quad x = -9,086 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

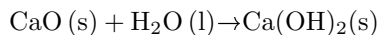
b) La energía de vaporización es el calor necesario para convertir en gas un mol de la sustancia en estado líquido en condiciones de presión constante y a una temperatura dada (en el caso del enunciado, a 25°C). La entalpía de vaporización del benceno líquido será:

$$\Delta H_{\text{vap.}}^0 = \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})}^0 - \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})}^0 = 83 - 49 = 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para vaporizar 1 kg de benceno:

$$\frac{72 \text{ g C}_6\text{H}_6}{34 \text{ kJ}} = \frac{1000 \text{ g C}_6\text{H}_6}{x \text{ kJ}} \quad x = 472,22 \text{ kJ}$$

20. En el mercado existen diversos envases para alimentos y bebidas que son autocalentables. Estos envases constan de dos compartimentos: uno que contiene el alimento o la bebida, y el otro, donde se produce una reacción química exotérmica. En las bebidas autocalentables comerciales, la reacción que produce el calor necesario para su calentamiento es la siguiente:



a) Calcule la variación de entalpía estándar de esta reacción a 25 °C. Justifique, mediante los cálculos necesarios, si la reacción será espontánea a 25 °C b) Si dentro del envase hay 50,0 mL de agua y 14,0 g de óxido de calcio, calcule cuántos mL de una bebida de densidad 0,9 g mL⁻¹, que inicialmente se encontraba a presión constante y a 20 °C, podemos calentar hasta 42 °C Datos: Capacidad calorífica de la bebida (entre 10 °C y 45 °C); $C_e = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ °C}^{-1}$. Masas atómicas relativas: Ca = 40,0; O = 16,0; H = 1,0. Densidad del agua = 1,0 g mL⁻¹. Densidad de la bebida = 0,9 g mL⁻¹. Entalpías estándar de formación y entropías molares estándar absolutas a 298 K:

Substancia	CaO (s)	H ₂ O (l)	Ca(OH) ₂ (s)
$\Delta H_f^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-635	-286	-987
$S^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	39,8	69,8	83,4

Respuesta:

a) La variación de entalpía estándar será:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}^0 - \Delta H_{\text{CaO}}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -987 - (-286 - 635) = -66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La variación de energía libre de Gibbs será:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -66 - 298 \cdot 10^{-3} (83,4 - 69,8 - 39,8) = -58,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al ser $\Delta G^0 < 0$, **la reacción es espontánea** a 25 °C.

b) Teniendo en cuenta la reacción ajustada, tendremos que 56 g de CaO reaccionarán con 18 g de H₂O. La cantidad de agua que reaccionará con 14 g de CaO será:

$$\frac{56 \text{ g CaO}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = \frac{14 \text{ g CaO}}{x \text{ g H}_2\text{O}} \quad x = 4,5 \text{ g H}_2\text{O}$$

Por lo que el CaO es el reactivo limitante. La cantidad de calor desprendida en la reacción se calcula a partir de la igualdad:

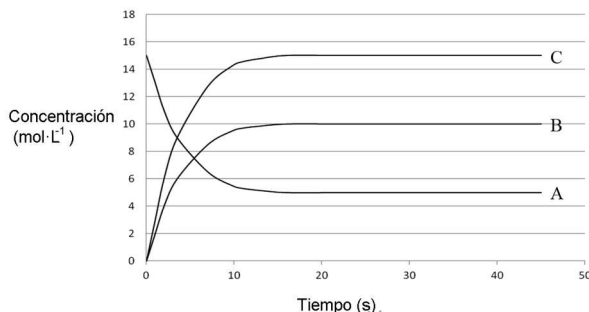
$$\frac{56 \text{ g CaO}}{-66 \text{ kJ}} = \frac{14 \text{ g CaO}}{y \text{ kJ}} \quad y = -16,5 \text{ kJ}$$

La cantidad de calor será:

$$Q = m \cdot c_e \Delta t \quad 16,5 = 0,9 \cdot V \cdot 4,18 (42 - 20) \quad V = \frac{16,5}{0,9 \cdot 4,18 \cdot 22} = 0,199 \text{ L} = 199 \text{ mL}$$

5. EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. Experimentalmente, se ha realizado el seguimiento de la una reacción en fase gaseosa, en un recipiente cerrado y a una temperatura de 300 K. En el anterior gráfico podemos ver los cambios de concentración de



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

Respuesta:

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

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

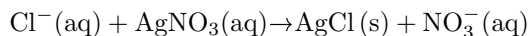
Con lo que la constante de equilibrio tendrá el valor:

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

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

b) La constante de equilibrio **no variará** si se mantiene constante la temperatura. Según el Principio de Le Chatelier, al aumentar el volumen, el equilibrio se desplazará hacia donde mayor sea el número de moles gaseosos, es decir, hacia la derecha. Por tanto, la masa de A **disminuirá**.

2. La salinidad de las aguas oceánicas determina las condiciones de vida de los organismos marinos, y varía en función de las características de cada océano. La determinación de la salinidad se realiza midiendo un parámetro del agua de mar, tal como la conductividad eléctrica o la concentración de ion cloruro. Este último parámetro se mide mediante una valoración del ion cloruro con nitrato de plata (AgNO_3):



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

Respuesta:

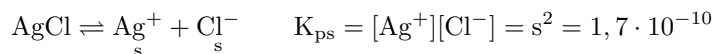
a) Igualando el número de moles de nitrato de plata con el de cloruro de sodio, tendremos:

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

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

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

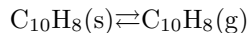
b) La ecuación del equilibrio de solubilidad es:



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

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

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



Con K_c (a 298 K) = $4,29 \times 10^{-6}$ y ΔH° (a 298 K) = $72,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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:

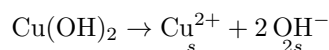
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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? Expresa 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: $\text{H} = 1,0$; $\text{O} = 16,0$; $\text{Cu} = 65,5$. 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:

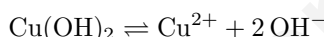
a) Al ser el pH 6,00, la concentración de OH^- será: $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$, por lo que podremos escribir:

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

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 2000°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: $\text{N} = 14,0$; $\text{O} = 16,0$.

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:

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

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

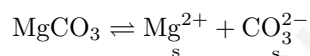
Resolviendo la ecuación ,tendremos: $x = 5,25 \cdot 10^{-3}$ moles, correspondientes a una masa:

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

- 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:

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

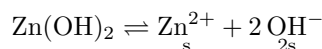
$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 8,22 \cdot 10^{-4} \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} = 8,14 \cdot 10^{-6} > K_{ps}(\text{CaCO}_3)$$

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:

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

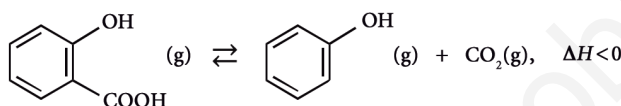
Aplicando de nuevo K_{ps} , tendremos:

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

El pH será:

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

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: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

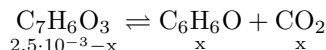
a) El número inicial de moles de ácido salicílico es:

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

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**.

11. La dureza es una cualidad del agua relacionada con el contenido en disolución de cationes alcalinotérreos, principalmente calcio y magnesio. Un efecto de la dureza del agua se observa en las incrustaciones de carbonatos que se producen en el interior de los depósitos que contiene agua caliente. a) ¿Cuál es la solubilidad molar de los carbonatos de calcio y de magnesio a 25 °C? Cuando la concentración de ion carbonato es $11,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ¿a partir de qué concentración de calcio (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) precipita el carbonato de calcio? ¿A partir de qué concentración de magnesio (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) precipita el carbonato de magnesio? b) ¿Cómo se verá afectado el equilibrio de solubilidad de los carbonatos con la disminución del pH del medio? Justifique la idoneidad de eliminar las incrustaciones de carbonatos con vinagre. Datos: K_{ps} (carbonato de calcio) = $4,50 \times 10^{-9}$ (a 25 °C). K_{ps} (carbonato de magnesio) = $3,50 \times 10^{-8}$ (a 25 °C). Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; Mg = 24,3; Ca = 40,1.

Respuesta:

a) Las respectivas solubilidades son:

$$\text{CaCO}_3 : 4,50 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 \quad s_1 = 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{MgCO}_3 : 3,50 \cdot 10^{-8} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 \quad s_2 = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentración de CO_3^{2-} de $11,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ equivale a: $\frac{1,15 \cdot 10^{-2}}{60} = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Para que precipite el CaCO_3 deberá cumplirse que:

$$4,50 \cdot 10^{-9} = c \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} \quad c_1 = 2,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

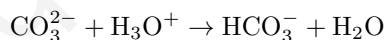
$$\text{equivalente a : } 2,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 40,1 \cdot 1000 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mientras que, para que precipite el MgCO_3 deberá cumplirse:

$$3,50 \cdot 10^{-8} = c \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} \quad c_2 = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

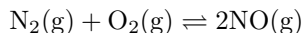
$$\text{equivalente a : } 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 24,3 \cdot 1000 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Una disminución de pH significa un aumento de la concentración de iones H_3O^+ , reaccionará con el ion CO_3^{2-} según:



El efecto es el de disminuir la concentración de CO_3^{2-} , con lo el equilibrio se desplazará hacia la derecha, **aumentando la solubilidad** de los carbonatos de Ca y de Mg. La adición de vinagre sería un procedimiento **adecuado** para eliminar las incrustaciones de carbonatos, al crear un medio ácido

12. La ecuación ajustada de formación del monóxido de nitrógeno a partir de sus elementos es la siguiente:

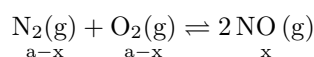


La constante de equilibrio K_c de la reacción ajustada para formar 2 moles de NO a una temperatura de 2 000 K es $4,0 \times 10^4$. a) Indique la relación entre K_p y K_c . Calcule K_p . b) Determine las presiones parciales del nitrógeno y el oxígeno en el equilibrio, sabiendo que la presión del NO en el equilibrio es 0,2 atm y que la presión del nitrógeno en el equilibrio es igual a la del oxígeno. Si queremos favorecer la formación de monóxido, justifique qué variación de presión debe aplicarse a la reacción. Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Respuesta:

a) Los valores de **K_p y K_c son iguales** puesto que en la igualdad: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, el valor de Δn es cero, al ser igual el número de moles gaseosos de reactivos y productos.

b) En el equilibrio podremos escribir:



Puesto que $x = 2$, tendremos:

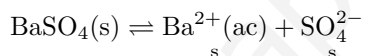
$$4,0 \cdot 10^4 = \frac{0,2^2}{p^2} \quad p = 10^{-3} \text{ atm} = p_{N_2} = p_{O_2}$$

La variación de presión **no afectará al equilibrio**, al ser igual el número de moles de sustancias gaseosas en reactivos y productos.

13. La acumulación de sedimentos minerales en las tuberías, válvulas y bombas es uno de los problemas más importantes para la industria petrolífera, ya que se reduce significativamente la producción de los pozos. Estas incrustaciones pueden ser, entre otras sustancias, de sulfato de bario ($BaSO_4$), un compuesto difícil de eliminar por ser sumamente resistente a los agentes químicos y mecánicos. a) Escriba la ecuación del equilibrio de solubilidad del sulfato de bario y calcule su solubilidad en agua a $25^\circ C$, expresada en $\text{mol} \cdot L^{-1}$. b) Justifique, a partir de los cálculos necesarios, si a $25^\circ C$ se formarán incrustaciones de sulfato de bario en un pozo petrolífero cuando se mezclen $4,00 L$ de agua que contiene $1,96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de iones bario con $1,00 L$ de otra agua que contiene $3,08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de iones sulfato. Dato: Constante del producto de solubilidad a $25^\circ C$: $K_{ps}(BaSO_4) = 1,08 \times 10^{-10}$. Nota: Considere aditivos los volúmenes de las soluciones acuosas.

Respuesta:

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad es:



La solubilidad será:

$$1,08 \cdot 10^{-10} = s^2 \quad s = 1,04 \cdot 10^{-5} M$$

b) La concentración de cada uno de los iones será:

$$[Ba^{2+}] = \frac{1,96 \cdot 10^{-3} \cdot 4}{4 + 1} = 1,57 \cdot 10^{-3} M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{3,08 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{4 + 1} = 6,16 \cdot 10^{-3} M$$

El producto de ambas concentraciones será: $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,57 \cdot 10^{-3} \cdot 6,16 \cdot 10^{-3} = 9,67 \cdot 10^{-6} > K_{ps}$, por lo que **se formará precipitado** de $BaSO_4$.

14. En muchas ciudades, a primera hora de la mañana se produce una emisión masiva de hidrocarburos y monóxido de nitrógeno a consecuencia del tráfico. El monóxido de nitrógeno, al reaccionar con el oxígeno del aire, forma dióxido de nitrógeno, un contaminante muy tóxico, responsable de la llamada niebla fotoquímica: $2 NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ K_c (a $20^\circ C$) = $3,21 \times 10^2$; ΔH° (a $20^\circ C$) > 0 . Basándonos en los límites de referencia de la Organización Mundial de la salud, el estado de la calidad del aire en Barcelona (EQAB) se clasifica en función de la concentración de dióxido de nitrógeno que contiene; de la siguiente forma: Fuente: <https://ajuntament.barcelona.cat/qualitataire/ca>.

EQAB	$[NO_2] \mu g \cdot m^{-3}$
Bueno	0-40
Moderado	40-140
Regular	140-160
Malo	160-200
Muy malo	> 200

a) En un día hora determinados, y a la temperatura de $20^\circ C$, el aire de Barcelona contiene, en equilibrio $8,31 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de oxígeno, y $4,20 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de monóxido de nitrógeno. Determine

cuál sería el estado de la calidad del aire en Barcelona (EQAB) según estos datos b) ¿Cuándo es más previsible que haya más niebla fotoquímica en una ciudad: en días calurosos o muy fríos? ¿En días de alta o de baja presión? Razone las respuestas. Datos: Masas atómicas relativas: N = 14,0; O = 16,0. 1 g = 10⁶ µg.

Respuesta:

a) La constante de equilibrio tiene la expresión: $K_c = 3,21 \cdot 10^2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{(4,2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-2}}$
 $[\text{NO}_2] = \sqrt{3,21 \cdot 10^2 \cdot (4,2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-2}} = 2,19 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Expresando en µg · m⁻³:

$$2,19 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} = 99,78 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Por lo que la calidad del aire sería **moderada**.

b) al ser endotérmica la reacción, un aumento de temperatura favorecerá el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, es decir, aumentando la **formación de NO₂**. Al aumentar la presión, según el Principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia donde menor sea el número de moles gaseosos, por lo que **las altas presiones favorecerán** la contaminación por niebla fotoquímica.

15. El cloro es uno de los elementos más utilizados en nuestra sociedad y forma parte de muchos productos de utilidad en la vida cotidiana. Se utiliza directamente como agente desinfectante y blanqueante, y también como materia prima en la producción de polímeros como el PVC. En el proceso Deacon, el cloro se obtiene industrialmente por oxidación del ácido clorhídrico según la siguiente reacción química:



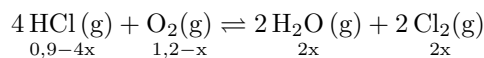
Introducimos 32,85 g de HCl y 38,40 g de O₂ en un reactor cerrado de 10 L en el cual se ha hecho previamente el vacío. Calentamos la mezcla de reacción a 390 °C, y cuando se establece el equilibrio, observamos que se han obtenido 28,40 g de Cl₂. a) Calcule la constante de equilibrio en concentraciones (K_c) de la reacción, a 390 °C. b) Razone cómo se verían afectados el rendimiento de la reacción y la constante de equilibrio (K_c) si: i) disminuimos el volumen del recipiente; ii) aumentamos la masa inicial de O₂; iii) aumentamos la temperatura; iv) añadimos un catalizador. Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5.

Respuesta:

a) El número de moles iniciales de cada una de las especies es el siguiente:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{32,85}{36,5} = 0,9 \quad n_{\text{O}_2} = \frac{38,40}{32,0} = 1,2$$

En el equilibrio podemos escribir:



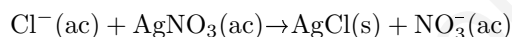
Puesto que la cantidad de cloro en el equilibrio es 28,40 g (28,40/2 · 35,5 = 0,4 mol), tendremos que x = 0,2 mol. La constante K_c tendrá el valor:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{0,4}{10}\right)^2 \left(\frac{0,4}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,1}{10}\right)^4 \left(\frac{1}{10}\right)} = 2560$$

- b) i) Al disminuir el volumen del recipiente, el equilibrio se desplaza hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, en este caso, **hacia la derecha, aumentando el rendimiento** de la reacción.
 ii) Si aumentamos la masa inicial de oxígeno, al aumentar la concentración de uno de los reactivos, la

reacción se desplaza **hacia la derecha, aumentando a su vez el rendimiento de la reacción**. iii) Al tratarse de una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia donde la reacción sea endotérmica, esto es, **hacia la izquierda. Disminuye el rendimiento** de la reacción. iv) Un catalizador **no afecta a la constante de equilibrio ni al rendimiento**, sino a la velocidad de reacción. Puesto que la constante de equilibrio depende solamente de la temperatura, su valor variará exclusivamente cuando se produzca una variación de ésta.

16. La reacción en cadena de la polimerasa (conocida como PCR) es una técnica de biología molecular que consiste en sintetizar muchas veces un fragmento de DNA utilizando una polimerasa (enzima) que puede trabajar a temperaturas elevadas. Cuando hacemos una reacción de PCR, mezclamos en un tubo de ensayo diferentes ingredientes, como por ejemplo la polimerasa y el DNA del organismo que queremos estudiar, fijando además un pH y una concentración de iones Mg^{2+} para que la enzima trabaje de forma adecuada. a) Suponemos que en el tubo donde se efectúa la PCR trabajamos con una solución de MgCl_2 $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y un pH fijo de 8,3. Diga, a partir de los cálculos necesarios, si en estas condiciones precipita el hidróxido de magnesio y justifique la respuesta. b) Para determinar la pureza de una muestra que contiene $\text{MgCl}_2(\text{s})$, podemos efectuar una valoración de precipitación del ion cloruro con una disolución de nitrato de plata:



Pesamos 0,6255 g de muestra y la disolvemos en agua hasta obtener 100,0 mL de disolución. Al valorar 10 mL de esta disolución, hemos necesitado 8,3 mL de nitrato de plata 0,1550 M para llegar al punto final de la valoración. ¿Cuál es la pureza de la muestra, expresada como porcentaje en masa de MgCl_2 ? Datos: Masas atómicas relativas: $\text{Mg} = 24,3$; $\text{Cl} = 35,5$. Producto de solubilidad del hidróxido de magnesio: $K_{ps} = 1,10 \times 10^{-12}$. Constante de ionización del agua: $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$.

Respuesta:

- a) A partir de la constante del producto de solubilidad:

$$1,10 \cdot 10^{-12} = [\text{Mg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Al ser 8,3 el pH, la concentración de OH^- será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-8,3}} = 2 \cdot 10^{-6}$$

El producto $[\text{Mg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ en el tubo es: $5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-12} = 2,0 \cdot 10^{-14} < K_{ps}$, por lo que el MgCl_2 **no precipitará**. b) Puesto que la reacción se produce mol a mol, el número de moles de moles consumidos de AgNO_3 será igual al número de moles de cloruro de magnesio. $n = 0,1550 \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} = 1,2865 \cdot 10^{-3}$. En un volumen de 100 mL, el número de moles de Cl^- será:

$$n_{\text{Cl}^-} = 1,2865 \cdot 10^{-3} \frac{100}{10} = 1,2865 \cdot 10^{-2}$$

El número de moles de MgCl_2 en la muestra es la mitad que el de Cl^- puesto que cada mol de MgCl_2 da lugar a 2 mol de Cl^- . Así pues, el número de moles de MgCl_2 en la muestra es:

$$n_{\text{MgCl}_2} = \frac{1,2865 \cdot 10^{-2}}{2} = 6,433 \cdot 10^{-3}$$

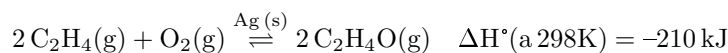
La masa de MgCl_2 será:

$$m_{\text{MgCl}_2} = 6,433 \cdot 10^{-2} (24,3 + 2 \cdot 35,5) = 0,613 \text{ g}$$

La pureza de la muestra es:

$$\% = \frac{0,613}{0,6255} 100 = 98,0$$

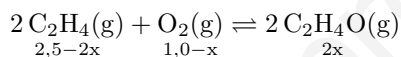
17. El 14 de enero de 2020 se produjo una gran explosión en una industria de Tarragona, dedicada a la fabricación de óxido de etileno. Este producto químico se obtiene a partir de la oxidación del etileno con un exceso de oxígeno, utilizando plata como catalizador, según la siguiente ecuación química:



a) En un reactor de 1,00 L, y a la temperatura de 298 K, obtenemos 0,51 mol de óxido de etileno haciendo reaccionar 2,5 mol de etileno con 1,0 mol de oxígeno en presencia de plata. Determine el valor de la constante de equilibrio para concentraciones (K_c) a 298 K. Diga si el valor de la constante de equilibrio para presiones (K_p) es igual o diferente que el valor de la constante de equilibrio para concentraciones a 298 K, y justifique la respuesta. b) ¿Tendremos un rendimiento de la reacción más favorable si la llevamos a término en un reactor de 1,00 L y a la temperatura de 400 K? ¿Y si la llevamos a cabo en un reactor de 0,50 L y a la temperatura de 298 K? Si mantenemos el volumen y la temperatura del reactor (1,00 L y 298 K), pero no añadimos plata, ¿disminuiría la concentración de óxido de etileno cuando se alcance el equilibrio? Razone las respuestas. Dato: Constante de los gases ideales: $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) En el equilibrio podemos escribir lo siguiente:



Del enunciado podemos deducir que $2x = 0,51$, por lo que $x = 0,255$ mol. La constante K_c será, por tanto:

$$K_c = \frac{0,51^2}{(2,5 - 0,51)^2(1 - 0,255)} = 0,088$$

(Las concentraciones tienen el mismo valor que el número de moles, al ser 1,0 el volumen del reactor). Sabiendo que $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, y que $\Delta n = 2 - (1 + 2) = -1$, el valor de K_p será **diferente** del de K_c . b) Al tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura tiende a desplazar la reacción hacia la izquierda, con lo que **no se favorece** la formación de óxido de etileno.

Una disminución de volumen del reactor implica un aumento de presión si se mantienen las cantidades iniciales de reactivos. Un aumento de presión tiende a desplazar el equilibrio hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, esto es, hacia la formación de óxido de etileno. **Se favorece**, por tanto, el rendimiento de la reacción.

La no adición de un catalizador **no influye** sobre el rendimiento de la reacción, aunque sí sobre la velocidad de la misma.

18. En una actividad llevada a cabo en el laboratorio para estudiar la solubilidad de diferentes carbonatos metálicos, un grupo de estudiantes realiza el experimento siguiente: transfieren a un vaso de precipitados 20 mL de una solución de CaCl_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; lentamente, mientras calientan ligeramente la solución, le añaden 80 mL de una solución de Na_2CO_3 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Agitan, dejan enfriar a temperatura ambiente (19°C) y observan que se ha formado un precipitado de color blanco de carbonato de calcio. a) Justifique, a partir de los cálculos necesarios, la formación del precipitado. Considere aditivos los volúmenes de las soluciones acuosas. b) Mediante un proceso de filtración, los estudiantes separan el precipitado de carbonato de calcio de la solución acuosa. De esta solución, toman cuatro partes, colocando cada una de ellas en un tubo de ensayo. Añaden al primer tubo una solución de Na_2CO_3 , al segundo una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, al tercero una solución de ácido clorhídrico, y al cuarto no le añaden nada, pero calientan hasta a 70°C . Explique razonadamente si en alguno de los cuatro tubos aparece un precipitado de carbonato de calcio. Datos: Producto de solubilidad del carbonato de calcio a 19°C : $K_{ps} = 4,8 \times 10^{-9}$. Entalpía de disolución del carbonato de calcio a 19°C : $\Delta H^\circ < 0$.

Respuesta:

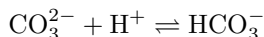
a) La concentración de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} al mezclar ambas disoluciones será, respectivamente:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}{(20 + 80) 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{80 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3}}{(20 + 80) 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El producto de ambas concentraciones es: $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-6} > 4,8 \cdot 10^{-9}$, por lo que **se producirá precipitado** de carbonato de calcio.

b) En el primero y en el segundo tubo se producirá precipitado de CaCO_3 al añadirse en cada caso un ion común. En el tercero, no se produce precipitado, pues se retiran iones CO_3^{2-} de la disolución, al reaccionar con HCl



En el cuarto tubo **aparecerá precipitado**, al tratarse de una reacción exotérmica. El equilibrio de disolución:



se desplazará hacia la izquierda, esto es, hacia la formación de CaCO_3 .

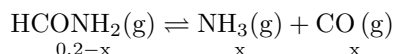
19. La formamida, también conocida como metanamida, se utiliza en la fabricación de papel como suavizante para descomponer las fibras. A altas temperaturas, la formamida (HCONH_2) se descompone en amoníaco y monóxido de carbono, de acuerdo con el siguiente equilibrio: $\text{HCONH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$ a) En un recipiente de 10,0 L de volumen en el que previamente se ha hecho el vacío, depositamos 9,0 g de formamida y calentamos hasta alcanzar una temperatura de 500 K. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión en el interior del reactor llega a 1,56 atm. Determine el valor de la constante de equilibrio en concentraciones (K_c), y la constante de equilibrio en presiones (K_p) a 500 K. b) Razone cómo se verían afectados el rendimiento de la reacción y la constante de equilibrio en concentraciones (K_c) si: — aumentamos el volumen del recipiente; — aumentamos el número de moles de CO; — aumentamos la temperatura; — añadimos un catalizador. Datos: Masas atómicas relativas: C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0; N = 14,0. Constante universal de los gases ideales: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) El número de moles iniciales de formamida es:

$$\frac{9,0 \text{ g HCONH}_2}{45,0 \text{ g HCONH}_2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ mol}$$

En el equilibrio, podemos escribir:



El número total de moles será: $n = 0,2 - x + x + x = 0,2 + x$. Aplicando la ecuación de los gases ideales, tendremos:

$$1,56 \cdot 10,0 = (0,2 + x) 0,082 \cdot 500 \quad x = 0,18 \text{ mol}$$

Las constantes K_c y K_p valen, respectivamente:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}]}{[\text{HCONH}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{10}\right)^2}{\frac{0,2-x}{10}} = \frac{0,18^2}{2-1,8} = 0,162 \quad K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,162(0,082 \cdot 500) = 6,64$$

b) Un aumento del volumen significa una disminución de la presión. Según el Principio de Le Chatelier, una disminución en la presión implica un desplazamiento del equilibrio hacia donde mayor sea el número de moles gaseosos, por lo que **el aumento de volumen implica un aumento en el rendimiento de la reacción, aunque no una variación de la constante K_c** . Un aumento en el número de moles de CO (aumento en la concentración de productos) desplazará el equilibrio hacia la izquierda, **con lo que el rendimiento de la reacción disminuirá, no variando la constante K_c** . Un aumento en la temperatura, dado que la reacción es endotérmica, desplazará el equilibrio hacia la derecha, con lo que **aumentará el rendimiento de la reacción, así como la constante K_c , que**

depende únicamente de la temperatura. Por último, la adición de un catalizador **no afecta ni al rendimiento de la reacción ni a la constante Kc**, puesto que lo único que varía es la velocidad de la reacción.

20. El hidróxido de calcio es un compuesto con un amplísimo abanico de aplicaciones en diferentes secciones de la construcción, la alimentación, la cosmética y la odontología, pero que es muy poco soluble en agua.
- a) Una solución saturada de hidróxido de calcio a 25 °C contiene 0,149 g por cada 200 mL de solución. Defina el término solubilidad molar y determine la solubilidad del hidróxido de calcio a 25 °C y las concentraciones de ion calcio e oxhidrilo (OH^-) presentes en el equilibrio b) Disponemos de la solución saturada de hidróxido de calcio en equilibrio con su sólido. Razone si la masa de hidróxido de calcio aumentará o disminuirá en las siguientes cuatro situaciones: — si añadimos agua; — si añadimos una disolución de hidróxido de sodio; — si añadimos una solución de ácido clorhídrico; — si añadimos una solución de cloruro de calcio. Datos: Masas atómicas relativas: Ca = 40,1; H = 1,0; O = 16,0.

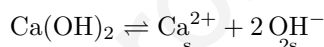
Respuesta:

La solubilidad molar es el mayor número posible de moles de una sustancia que pueden ser disueltas en un volumen de 1 L .

a) El número de moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disueltos es:

$$n = \frac{0,149 \text{ g}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \quad c = \frac{2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentración de hidróxido de calcio en una disolución saturada es la solubilidad, por lo que **s = 0,01 mol·L⁻¹** . Teniendo en cuenta que el equilibrio de disolución es:



Con lo que las concentraciones de Ca^{2+} y OH^- serán, respectivamente:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{OH}^-] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Si añadimos agua, disminuimos la concentración de iones Ca^{2+} y OH^- , con lo que parte del sólido se disolverá, **disminuyendo** así la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La adición de iones OH^- (uno de los productos) procedentes del NaOH desplazará el equilibrio hacia la izquierda, con lo que la solubilidad disminuirá, y la cantidad de hidróxido de sodio **aumentará**. Al añadir HCl, éste retira iones OH^- de la disolución, aumentando, por tanto, la solubilidad, y **disminuyendo** la cantidad de sólido. Por último, la adición de iones Ca^{2+} (de nuevo, uno de los productos), hace que la reacción se desplace hacia la izquierda, con lo que disminuye la solubilidad, **aumentando** la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

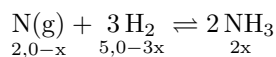
21. El amoníaco tiene muchas aplicaciones, tanto domésticas como industriales, entre las cuales una de las más extendidas es la fabricación de abonos. La obtención del amoníaco por medio del denominado método de Haber-Bosch fue el primer proceso químico industrial que utilizó alta presión para una reacción química. El amoníaco se obtiene por reacción directa entre los gases nitrógeno e hidrógeno a presiones extremadamente altas (entre 200 y 400 atm) y a temperaturas entre 200 y 600 °C según la reacción:



a) En un reactor de 25,0 L a 440 °C se introducen 5,0 moles de hidrógeno y 2,0 moles de nitrógeno. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, se obtienen 50,0 g de amoníaco. Calcule los valores de la constante de equilibrio en concentraciones (Kc) y la constante de equilibrio en presiones (Kp) a esta temperatura. b) Para conseguir el máximo rendimiento en la obtención del amoníaco, el proceso de Haber-Bosch se realiza a presión elevada y se va extrayendo el amoníaco del reactor a medida que se obtiene. Justifique por qué se realizan estas dos operaciones. ¿Cómo afectará un incremento de temperatura al rendimiento de la reacción y a la constante de equilibrio en concentraciones (Kc)? Datos: Masas atómicas relativas: N = 14,0; H = 1,0. Constante universal de los gases ideales: R = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹.

Respuesta:

a) En el equilibrio podemos escribir:



Teniendo en cuenta que en el equilibrio tenemos 50,0 g de amoníaco, el número de moles de este compuesto es:

$$2x = \frac{50,0}{17} = 2,94 \text{ mol} \quad x = 1,47 \text{ mol NH}_3$$

Los respectivos valores de Kc y Kp serán:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{2,94}{25}\right)^2}{\left(\frac{2,0-1,47}{25}\right)\left(\frac{5,0-3 \cdot 1,47}{25}\right)^3} = 4,97 \cdot 10^4$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 4,97 \cdot 10^4 (0,082 \cdot 713)^{-2} = 14,54$$

Según el Principio de Le Chatelier, un incremento en la presión desplaza el equilibrio **en el sentido donde el número de moles gaseosos sea menor**, es decir, hacia la formación de amoníaco. Según este mismo principio, **la retirada de parte de los productos desplaza el equilibrio en el sentido de formación de los mismos**, en nuestro caso, el NH₃. El rendimiento de la reacción **aumentará**, pues, en ambos casos

22. El nitrato de plata es un sólido cristalino de color blanco que tiene múltiples aplicaciones en fotografía y en la industria química, y que también se utiliza como antiséptico. El catión plata forma sales insolubles con muchos aniones. La formación de los precipitados de cloruro de plata, bromuro de plata y yoduro de plata es la base de la determinación de estos aniones en agua, mediante una valoración de precipitación.
- a) Tenemos 25,0 mL de una disolución de nitrato de plata 0,001 mol L⁻¹ y le añadimos una disolución que contiene los aniones bromuro y yoduro. Calcule cuál será la concentración de cada uno de estos aniones cuando comience la precipitación de la sal insoluble correspondiente. ¿Cuál será el orden de precipitación? Justifique la respuesta. b) Para determinar el contenido de anión cloruro en 25,0 mL de una muestra de agua del lago de Bañolas, realizamos una valoración con una disolución de nitrato de plata 0,01 M, consumiéndose 30,0 mL de esta disolución para conseguir la precipitación completa del anión cloruro como cloruro de plata. ¿Cuál es la concentración del anión cloruro, expresada en g L⁻¹ en esta agua? Calcule la solubilidad molar del cloruro de plata a 25 °C. Datos: Constantes del producto de solubilidad a 25 °C: Kps (cloruro de plata) = 1,8 × 10⁻¹⁰; Kps (bromuro de plata) = 7,7 × 10⁻¹³; Kps (yoduro de plata) = 8,7 × 10⁻¹⁷. Masas atómicas relativas: Ag = 107,87; Cl = 35,50. Nota: Considere despreciable el incremento de volumen de la disolución de nitrato de plata al añadir la disolución del ion yoduro y el ion bromuro.

Respuesta:

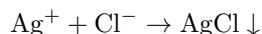
a) A partir de los correspondientes productos de solubilidad:

$$7,7 \cdot 10^{-17} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 0,001[\text{Br}^-] \quad [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$8,7 \cdot 10^{-17} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 0,001[\text{I}^-] \quad [\text{I}^-] = 8,7 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Comenzará a precipitar en primer lugar aquella especie cuyo producto de solubilidad sea inferior, en este caso, el **yoduro de plata**.

b) La reacción que se produce es la siguiente:



Cuando precipite completamente el ion Cl^- se habrán consumido $0,01 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4}$ moles de AgNO_3 , que será el mismo número que el de moles de ion Cl^- . la concentración de este ion en el agua será:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,012 \text{ M}$$

Expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, la concentración será:

$$[\text{Cl}^-] = 0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,426 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad molar del AgCl es:

$$s = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

6. ÁCIDOS Y BASES.

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

Respuesta:

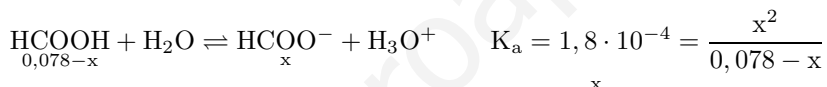
a) La cantidad inyectada de ácido fórmico es:

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

La concentración será:

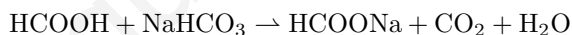
$$c = \frac{7,83 \cdot 10^{-5}}{1,003 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta el equilibrio:



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

b) La reacción de neutralización es la siguiente:



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

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

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

Respuesta:

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



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



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

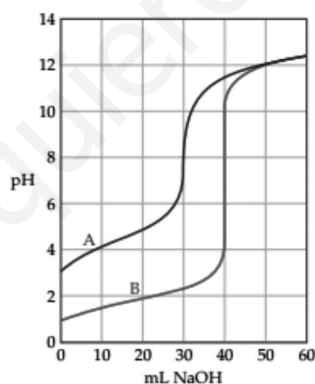
$$n = \frac{50}{74,5} = 0,67 \quad \text{que coincide con su concentración, expresada en mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Aplicando la constante de hidrólisis:

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

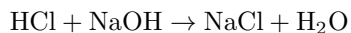
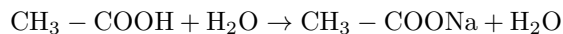
b) Una disolución reguladora es aquella que contiene un ácido débil y su base conjugada, como en el ejemplo, o una base débil y su ácido conjugado en concentraciones semejantes. La adición de pequeñas cantidades de ácido o base afecta muy poco al pH de esta disolución. La lejía contiene un ácido débil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

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.

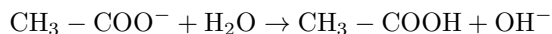


Respuesta:

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



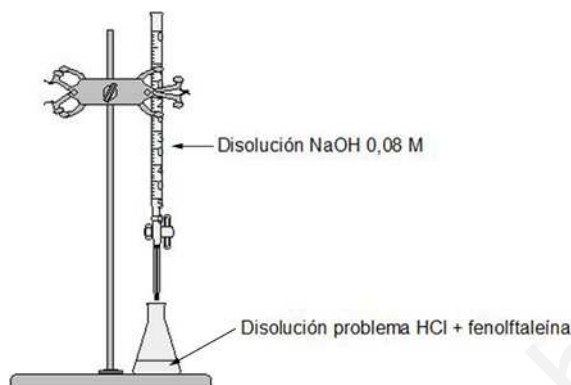
Del análisis de la curva A puede deducirse que el pH en el punto de equivalencia de la valoración de ácido acético es **básico**, lo que puede ser explicado teniendo en cuenta que el ion acetato experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



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

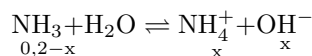


disolución problema de HCl, junto con unas gotas de fenolftaleína. Se carga la bureta con la disolución de NaOH 0,08 M y se vierte despacio en el matraz. Cuando el indicador tome un color rosado que desaparece con dificultad, continuamos añadiendo el NaOH gota a gota, y agitando, hasta que el color rosa 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:



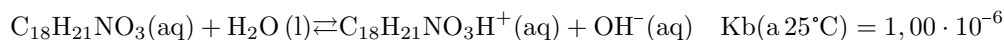
Para determinar la entalpía de la reacción utilizamos un calorímetro, en el que se introduce una determinada masa del ácido clorhídrico y se mide la temperatura. Se añade a continuación la masa de amoníaco necesaria para la neutralización del HCl, se agita y, tras estabilizarse la temperatura, se mide 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:



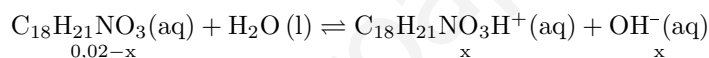
a) Cuando disolvemos un fármaco en un poco de agua obtenemos una disolución acuosa de codeína 0,020 M. Calcule el pH de esta disolución a 25 °C. b) Valoramos un jarabe incoloro que contiene codeína con una disolución de ácido clorhídrico. Indique, razonadamente, si el pH en el punto de equivalencia es 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:

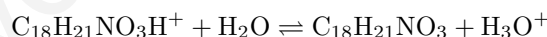


Aplicando la constante K_b :

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

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**.

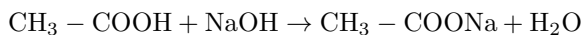
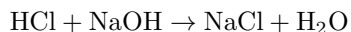
6. Tenemos en el laboratorio dos disoluciones de 1 L cada una. La primera es de ácido clorhídrico, con una concentración 0,2 mM, mientras la segunda es de ácido acético, de concentración desconocida. El pH medido para ambas disoluciones es el mismo. a) Determine: i) el pH de las dos disoluciones ácidas; ii) la concentración molar del ácido acético. b) Se valoran por separado 10 mL de cada ácido con hidróxido de sodio 0,1 mM. Escriba las reacciones de neutralización. Razone si el pH en el punto de equivalencia de ambas disoluciones será ácido, básico o neutro. Datos: K_a (ácido acético) = $1,8 \times 10^{-5}$. $K_w = 1 \times 10^{-14}$. $1\text{ mM} = 1 \times 10^{-3}\text{ M}$.

Respuesta:

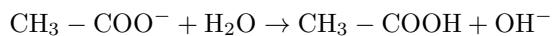
a) i) Al tratarse de un ácido fuerte, la concentración de H_3O^+ para el HCl es la misma que la del ácido, por lo que: $pH = -\log 2 \cdot 10^{-4} = \mathbf{3,70}$. ii) La concentración de ácido acético se calcula utilizando su constante de ionización:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-3,70})^2}{c - 10^{-3,70}} \quad c = \mathbf{2,4 \cdot 10^{-3} M}$$

b) Las reacciones de neutralización son, respectivamente:



El pH en el punto de equivalencia será **neutro** en la neutralización del HCl, al formarse una sal de ácido y base fuertes, que no experimenta ningún proceso de hidrólisis. En el caso de la neutralización del ácido acético, se forma una sal de ácido débil y base fuerte, experimentando el ion acetato el siguiente proceso de hidrólisis:

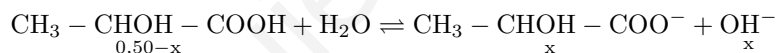


Con lo que el pH en el punto de equivalencia será, en este caso, **básico**.

7. El ácido láctico ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) es un compuesto orgánico sólido y de color blanco que se obtiene por síntesis química o por fermentación microbiana de diferentes carbohidratos. En solución acuosa actúa como un ácido monoprótico débil, debido a que su molécula contiene un único grupo carboxilo ($-\text{COOH}$). a) Calcule el pH, a 25°C , de una solución acuosa de ácido láctico $0,50\text{ M}$. b) En el laboratorio tenemos otra solución acuosa de ácido láctico de concentración desconocida. Para determinar su concentración, valoramos $25,0\text{ mL}$ con una disolución acuosa de una base fuerte de concentración conocida ya preparada. Indique cuáles de los reactivos y materiales de la siguiente lista se necesitan para realizar esta valoración en el laboratorio, y explique sus respectivas funciones en la valoración: - HCl(ac) de concentración conocida — NaOH(ac) de concentración conocida — fenolftaleína — puente salino — matraz aforado — bureta — pila — pipeta — calorímetro — balanza — matraz Erlenmeyer — voltímetro Dato: Constante de acidez del ácido láctico a 25°C : $K_a = 1,41 \times 10^{-4}$.

Respuesta:

a) A partir del equilibrio:



y aplicando la constante K_a :

$$1,41 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,5 - x} \quad x = 8,33 \cdot 10^{-3}$$

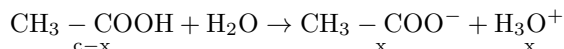
$$\text{pH} = -\log x = -\log 8,33 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,08}$$

b) Se precisará de disolución de NaOH , base fuerte cuya finalidad es la de neutralizar al ácido, fenolftaleína, que actúa como indicador, bureta, en la que se introduce la disolución de base fuerte que se vierte sobre la disolución de ácido, pipeta, con la que se mide el volumen de ácido que se quiere valorar, y matraz Erlenmeyer, donde se introduce el volumen de ácido a valorar, junto a la fenolftaleína.

8. En la elaboración del vinagre se produce ácido etanoico (llamado habitualmente ácido acético) como producto de la fermentación del vino por acción de acetobacterias que combinan el etanol del vino con el oxígeno del aire. El RD 661/2012, del 13 de abril, establece la norma para la elaboración y la comercialización del vinagre, y fija las concentraciones mínimas de ácido acético: Vinagre de vino: mínimo, 60 g/L . Otros vinagres: mínimo, 50 g/L . a) Escriba la reacción del ácido acético con el agua. Diga si un vinagre de vino puede tener un pH de 3,0, y justifique de forma cuantitativa su respuesta b) Al valorar $5,0\text{ mL}$ de un vinagre de manzana con una solución de hidróxido de sodio $0,100\text{ M}$ necesitamos $43,3\text{ mL}$ esta base para llegar al punto final. Escriba la reacción de valoración e indique razonadamente si este vinagre cumple la normativa legal. Datos: Masas atómicas relativas: $\text{H} = 1,0$; $\text{C} = 12,0$; $\text{O} = 16,0$. Constante de acidez del ácido acético a 25°C : $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$. Nota: Suponga que la acidez de los vinagres es debida exclusivamente al ácido acético.

Respuesta:

a) La reacción es la siguiente:



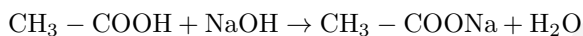
La molaridad mínima de un vinagre de vino es:

$$M = \frac{60/(2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 4 \cdot 1)}{1} = 1$$

A partir de la constante de acidez del ácido acético:

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1-x} \quad x = 4,21 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = -\log 4,21 \cdot 10^{-3} = 2,38$$

Por lo que un vinagre de vino **no puede** tener un pH de 3. b) La reacción de neutralización es la siguiente:



Se produce mol a mol, por lo que el número de moles de base que se consumen, esto es:

$$n_{\text{base}} = 43,3 \cdot 10^3 \cdot 0,100 = 4,33 \cdot 10^{-3} = n_{\text{ácido}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M.}$$

La molaridad de este vinagre es:

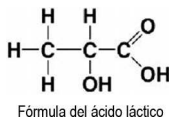
$$M = \frac{4,33 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 0,866$$

La molaridad mínima para el vinagre de manzana es:

$$M = \frac{50/(2 \cdot 12 + 2 \cdot 16 + 4 \cdot 1)}{1} = 0,833$$

Por lo que el vinagre de manzana utilizado **cumple la normativa legal**.

9. En la elaboración casera del yogur a partir de la leche se utilizan bacterias, como el *Lactobacillus bulgaricus*, que producen ácido láctico, un ácido orgánico monoprótico. a) Un yogur contiene 8,1 g/L de ácido láctico. Calcule el pH del yogur a 25 °C, considerando que el único ácido presente y, por tanto, responsable de su acidez, es el ácido láctico. b) Podemos determinar la cantidad de ácido láctico en un yogur por volumetría, utilizando hidróxido de sodio 0,100 M como solución valorante. En primer lugar, añadimos agua a una cantidad conocida de yogur. En segundo lugar, agitamos para homogeneizar y, finalmente, iniciamos el proceso de valoración. i) Escriba la reacción de valoración. ii) Explique cómo realizaría en el laboratorio esta valoración, e indique el material y cualquier otra sustancia que utilizaría. Datos: Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Constante de acidez del ácido láctico a 25 °C: $K_a = 1,25 \times 10^{-4}$.

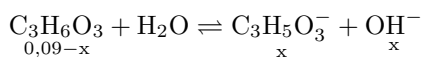


Respuesta:

a) La concentración de ácido láctico en el yogur es:

$$c = \frac{\frac{8,1}{90}}{1} = 0,09 \text{ M}$$

El equilibrio de ionización del ácido láctico es:

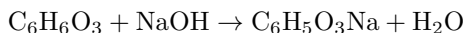


Aplicando la constante de acidez:

$$1,25 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,09 - x} \quad x = 3,29 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log x = -\log 3,29 \cdot 10^{-3} = 2,48$$

b) i) La reacción de valoración es la siguiente:



ii) Para realizar la valoración, tomaríamos la mezcla de yogur homogeneizado con agua en un matraz erlenmeyer, junto con unas gotas de un indicador ácido-base (por ejemplo, fenolftaleína). En una bureta colocamos la disolución valorante de NaOH, y la fijamos mediante una pinza y una nuez a una barra con soporte. Vertemos lentamente la disolución de NaOH sobre el matraz, a la vez que agitamos el contenido de éste, y esperamos a que aparezca en el matraz una coloración levemente rosácea permanente, lo que nos indica el final de la valoración.

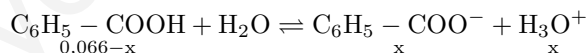
10. El ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$) es un ácido carboxílico monoprótico que se utiliza como conservante de alimentos, ya que inhibe el crecimiento microbiano, siempre que el medio resultante de conservación del alimento tenga un pH menor que 5. a) Calcule el pH de una disolución acuosa de ácido benzoico de concentración $8,1 \text{ g L}^{-1}$ y justifique si es adecuado como líquido conservante. b) Una industria ha adquirido una disolución acuosa de ácido benzoico. Para conocer la concentración exacta, de este disolución, se valoran 25,0 mL de la disolución de ácido benzoico con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH). Escriba la reacción de valoración, y explique cómo realizaría en el laboratorio dicha valoración, indicando que material y que otras sustancias utilizaría. Datos: Constante de acidez del ácido benzoico a 25°C : $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}) = 6,3 \times 10^{-5}$. Masas atómicas relativas: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

Respuesta:

a) La concentración inicial de de ácido benzoico es:

$$c = \frac{8,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En el equilibrio, podemos escribir:



Aplicando la constante de equilibrio:

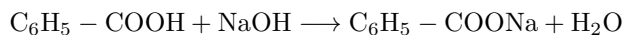
$$6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,066 - x} \quad x = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El pH tendrá el valor:

$$\text{pH} = -\log x = -\log 2,0 \cdot 10^{-3} = 2,70$$

Por tanto, esta disolución es adecuada como líquido conservante.

b) La reacción de neutralización es la siguiente:

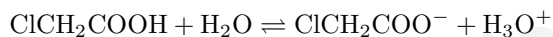


Para realizar la valoración, tomaríamos con una pipeta con aspirador los 25,0 mL de ácido y los pondríamos en un matraz erlenmeyer, junto con unas gotas de un indicador ácido-base, por ejemplo, la fenolftaleína, cuyo intervalo de viraje se produce a pH básico. Se puede tomar este indicador, puesto que el ion benzoato producido tiene carácter básico y experimenta hidrólisis. En una bureta colocamos la disolución valorante de NaOH, y la fijamos mediante una pinza y una nuez a una barra con soporte. Vertemos lentamente la disolución de NaOH sobre el matraz, a la vez que agitamos el contenido de éste, y esperamos a que aparezca en el matraz una coloración levemente rosácea permanente, lo que nos indica el final de la valoración.

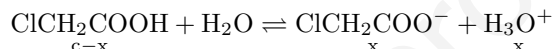
11. El ácido cloroacético es un ácido monoprótico de fórmula ClCH_2COOH . Se trata de un ácido irritante que se utiliza en dermatología para realizar peelings o exfoliaciones químicas, eliminándose las células muertas de la capa más superficial de la piel. a) Según la normativa europea, el pH de este tipo de tratamiento cutáneo no puede ser inferior a 1,5. Escriba la reacción de disociación del ácido cloroacético, y calcule cuántos gramos de dicho ácido debe contener como máximo una disolución acuosa de 100,0 mL de este ácido para cumplir la normativa europea b) Este ácido se valora con hidróxido de sodio. Escriba la reacción de valoración del ácido cloroacético con el hidróxido de sodio. Justifique si el valor del pH del punto de equivalencia es ácido, básico o neutro. Haga un dibujo del montaje experimental e indique el material de laboratorio necesario para llevar a cabo la valoración Datos: Constante de acidez del ácido cloroacético: $K_a(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 1,35 \times 10^{-3}$. Masas atómicas relativas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{C} = 12,0$; $\text{O} = 16,0$; $\text{H} = 1,0$.

Respuesta:

a) La reacción de disociación es la siguiente:



En el equilibrio podemos escribir:



Puesto que el pH no debe ser superior a 1,5, tendremos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,5} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Aplicando la constante de ionización:

$$1,35 \cdot 10^{-3} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-2})^2}{c - 3,16 \cdot 10^{-2}} \quad c = 0,77 \text{ M}$$

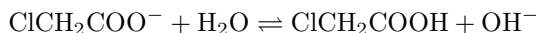
Los gramos de ácido cloroacético que puede contener como máximo el volumen de 100 mL de disolución, teniendo en cuenta que la masa molecular de este ácido es 94,5 es:

$$0,77 = \frac{\frac{m}{94,5}}{0,1} \quad m = 7,28 \text{ g ácido}$$

b) La reacción de valoración es la siguiente:



Al proceder de un ácido débil, el ion cloroacetato experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que el pH en el punto de equivalencia es **básico**.

El montaje experimental es semejante al mostrado en el problema nº 3 de esta sección, sin más que sustituir el ácido clorhídrico que aparece en dicho esquema, por el ácido cloroacético, e indicar la concentración que corresponda para el reactivo valorante (NaOH). Para la valoración se emplea el siguiente material: soporte, nuez y pinza, bureta, matraz erlenmeyer o vaso de precipitados, varilla agitadora de vidrio, disolución de NaOH , fenolftaleína y disolución problema de ClCH_2COOH .

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:



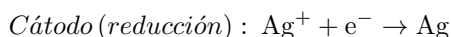
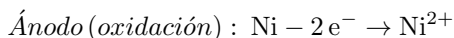
tendría un potencial $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, con lo que la reacción **tendría lugar**. En el segundo caso, la pila debería responder a la reacción: $2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{Cu}$,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



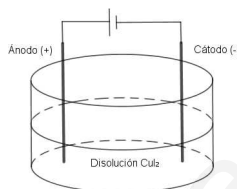
La pila podría representarse de la forma: $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}(1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ M})/\text{Ag}$

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:

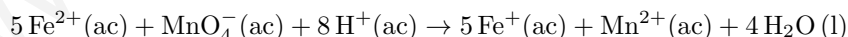


En el electrodo positivo (ánodo) se produce el proceso de oxidación: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$, mientras que en el electrodo negativo (cátodo) se produce la reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

- 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: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{reducción}}^0 - \varepsilon_{\text{oxidación}}^0 = 1,51 - 0,77 = +0,74 \text{ V}$. 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:

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

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

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, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00$ V. A partir de los datos experimentales obtenidos, calcule el potencial estándar de reducción del electrodo de Mg, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$, a una temperatura de 298 K.

Respuesta:

a) Para construir la pila necesitamos dos electrodos metálicos, uno de ellos de zinc y el otro de cobre, disoluciones 1 M de ZnSO_4 y CuSO_4 , un puente salino, construido, por ejemplo, llenando un tubo en U con una disolución de un electrolito, como puede ser el KNO_3 . 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.

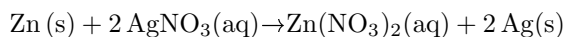
b) El potencial de una pila se puede expresar de la forma:

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

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{pila3}}^0 &= +0,34 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - 0 \quad \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 = +0,34\text{V} \\ \varepsilon_{\text{pila2}}^0 &= +1,10 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 \quad \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = +0,34 - 1,10 = -0,76\text{V} \\ \varepsilon_{\text{pila1}}^0 &= +1,62 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = -0,76 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 \quad \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = -0,76 - 1,62 = \mathbf{-2,38\text{V}} \end{aligned}$$

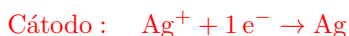
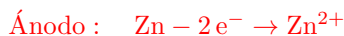
6. Hemos montado una pila en el laboratorio utilizando una disolución concentrada de nitrato de potasio como puente salino. La reacción redox global que tiene lugar es la siguiente:



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:

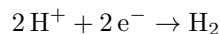
$$2,0 \cdot V = \frac{30,35}{2 \cdot 35,5} 0,082 \cdot 298 \quad V = 5,22 \text{ L Cl}_2$$

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

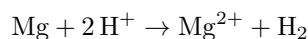
dos metales reacciona con el ácido. a) Justifique los resultados experimentales, identifique el metal que reacciona con el ácido y escriba la reacción. b) En otro experimento construyeron, en condiciones estándar y a 25 °C, una pila formada por los pares redox Mg^{2+}/Mg y Cu^{2+}/Cu . Escriba las reacciones 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:

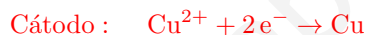
a) Para que se produzca hidrógeno, es necesario que se realice el proceso de oxidación:



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:



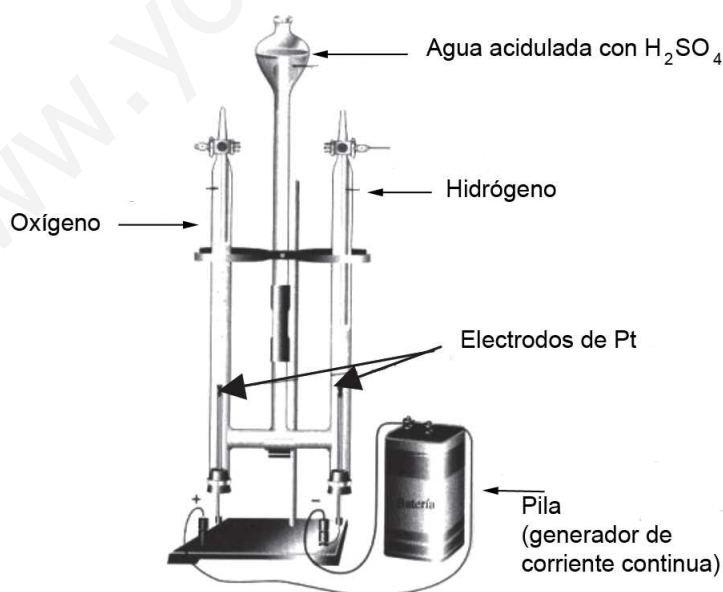
b) Las semirreacciones son las siguientes:



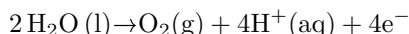
La fuerza electromotriz tiene el valor:

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

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



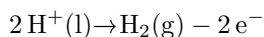
En uno de los electrodos se obtiene oxígeno según la siguiente reacción:



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**.

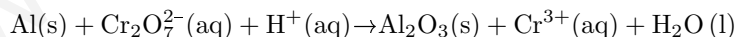
b) La masa de oxígeno obtenida por electrolisis se calcula aplicando la ecuación de los gases:

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

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, Al(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:

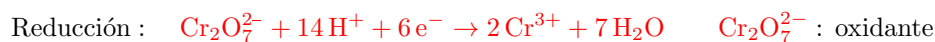


a) Justifique que la reacción del aluminio metálico con el ion dicromato en medio ácido es una reacción redox. Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción, y la reacción redox. Razone cuál de los reactivos es el oxidante. b) Explique en qué consiste el proceso de corrosión de un 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.

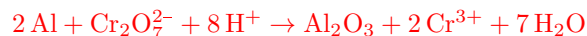
Respuesta:

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:



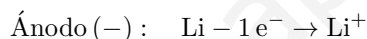
b) La corrosión es un proceso de oxidación de un metal debido a condiciones ambientales, como el oxígeno y la humedad.

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.

11. En el año 2019 el Premio Nobel de Química recompensó el desarrollo de las baterías de ion litio. Estas baterías se utilizan en la actualidad en dispositivos como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos. Existen diversos modelos baterías del ion litio: en uno de ellos, el electrodo de litio es oxidado, mientras que el electrodo de azufre (S_8) es reducido a ion sulfuro (S^{2-}) por medio de un proceso complejo. La fuerza electromotriz estándar medida para una de estas baterías es 2,23 V.
- a) Escriba las semirreacciones ajustadas que tienen lugar en cada uno de los electrodos, así como la reacción global. Indique la polaridad y el nombre de los electrodos. Calcule el potencial estándar de reducción para la semirreacción del azufre en esta batería b) ¿Cuántos gramos de litio serán necesarios para construir una batería que funcione durante 10 horas con una intensidad de 0,5 A? Datos: $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masa atómica del Li: 6,94. $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



El potencial estándar de reducción para la semirreacción del azufre se obtiene de:

$$\varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 \quad 2,23 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - (-3,05) \quad \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 = 2,23 - 3,05 = \mathbf{-0,82 \text{ V}}$$

b) sabiendo que un equivalente electroquímico de Li (6,94 g) es depositado por una carga de 96500 C, podremos escribir lo siguiente:

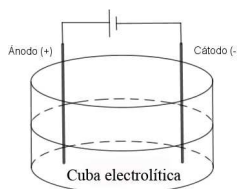
$$\frac{6,94 \text{ g Li}}{96500 \text{ C}} = \frac{x \text{ g Li}}{10 \cdot 3600 \cdot 0,5 \text{ C}} \quad x = \mathbf{1,29 \text{ g Li}}$$

12. La electrolisis de una solución acuosa que contiene el cloruro de un metal divalente, MCl_2 , nos permite obtener el metal, M(s) , con un elevado grado de pureza. a) Haga un dibujo esquemático de este proceso electrolítico e indique el nombre de las diferentes partes de que consta, y cuál es su utilidad. b) Efectuamos la electrolisis de una disolución acuosa de MCl_2 durante 300 minutos utilizando una corriente constante de 3,25 A, obteniendo 19,820 g de M(s) . ¿Cuál de los metales de la tabla contiene la sal MCl_2 ?. Dato: Constante de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Número atómico →	24	25	26	27	28	29	30
Símbolo →	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Masa atómica →	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,38
	42	43	44	45	46	47	48
	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	95,95	97	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41

Respuesta:

a) La representación gráfica es la siguiente:



La cuba electrolítica contiene la disolución que se quiere electrolizar. Un generador o pila suministra la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo para que la corriente que se genera produzca la deposición electrolítica, ya que la reacción no sería espontánea sin el aporte de energía eléctrica.

b) Sabiendo que un equivalente electroquímico es depositado por 1 F (96500 C), podremos escribir lo siguiente:

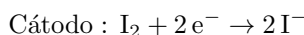
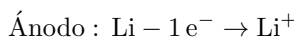
$$\frac{96500}{\text{ma}/2 \text{ g M}} = \frac{300 \cdot 60 \cdot 3,25 \text{ C}}{19,820 \text{ g M}} \quad \text{ma} = 65,39 \text{ g}$$

De los valores indicados en la tabla, esta masa atómica corresponde al **Zn**.

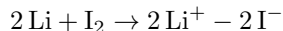
13. Los marcapasos son aparatos que ayudan a salvar miles de vidas al año, manteniendo el ritmo de los latidos cardíacos cuando fallan los mecanismos del corazón que tienen esta función. Estos aparatos suministran una corriente eléctrica al corazón, sólo cuando este necesita una estimulación. Algunos marcapasos están formados por una pila de ion litio, donde vemos cómo electrodos el Li(s) en el polo negativo y el I₂(s) en el polo positivo. a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila de ion litio. Escriba la reacción global y justifique que es espontánea en condiciones estándar y a 25 °C. b) Las características técnicas de un marcapasos que se acaba de implantar a un paciente son:: Intensidad de corriente = 0,100 A Carga eléctrica máxima que puede suministrar = 6 480 C. Calcule el tiempo, en horas, que podría funcionar sin interrupción este marcapasos. ¿Cuál es la masa mínima de litio que debe contener la pila para funcionar durante este tiempo? Datos: Masa atómica relativa: Li = 6,94. Potenciales estándar de reducción a 25 °C: E°(I₂/I⁻) = 0,54 V; E°(Li⁺/Li) = -3,02 V. Constante de Faraday: F = 9,65 × 10⁴ C · mol⁻¹.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



La reacción global es:



El potencial de esta pila será: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,54 - (-3,02) = +3,56 \text{ V}$ por lo que la reacción **es espontánea**.

b) El tiempo que puede funcionar ininterrumpidamente el marcapasos es:

$$I = \frac{q}{t} \quad 0,100 = \frac{6480 \text{ C}}{t} \quad t = \frac{64800 \text{ s}}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} = 18 \text{ h}$$

La masa de litio consumida se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{96500 \text{ C}}{6,94 \text{ g Li}} = \frac{6480 \text{ C}}{x \text{ g Li}} \quad x = 0,466 \text{ g Li}$$

14. El hidrógeno es un elemento abundante que en general no se encuentra como un gas puro (H₂), sin unido al oxígeno (H₂O) o al carbono (CH₄). En un artículo publicado por la revista Nature Chemistry,

expertos en nanotecnología de Stanford y Aarhus explican cómo se puede liberar el hidrógeno del agua a escala industrial, mediante el uso de la electrolisis, sustituyendo el electrodo tradicional de platino (cátodo) por un electrodo de carbono grafito modificado químicamente. a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo en la electrolisis del agua ligeramente acidulada. Dibuje un esquema del montaje experimental b) Efectuamos la electrolisis del agua durante veinte horas con una intensidad de corriente de 3,0 A. ¿Qué presión ejercerá el hidrógeno obtenido si lo consideramos un gas ideal, al introducirlo en un recipiente de 0,10 L donde la temperatura es de 200 K? Razone, mediante el modelo cinetico-molecular de los gases, por qué la presión real del hidrógeno se desvía ligeramente de este valor. Datos: Constante de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Constante de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



Un esquema del dispositivo es el que puede verse en el problema nº 9 de esta sección. b) La masa de hidrógeno obtenido se calcula de la forma siguiente:

$$\frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{1 \text{ g H}_2} = \frac{3 \cdot 20 \cdot 3600 \text{ C}}{x \text{ g H}_2} \quad x = 2,24 \text{ g (1,12 mol) H}_2$$

En las condiciones indicadas tendremos, aplicando la ecuación de los gases:

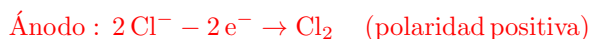
$$P \cdot 0,10 = 1,12 \cdot 0,082 \cdot 200 \quad P = 183,68 \text{ atm}$$

La desviación del comportamiento ideal se debe a que las moléculas de hidrógeno no se pueden considerar como masas puntuales, sometidas a choques totalmente elásticos, y exentas de fuerzas intermoleculares, como establece la teoría cinético-molecular.

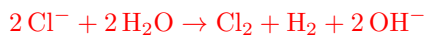
15. Para tratar y conservar el agua de una piscina, podemos emplear un equipo comercial de depuración, que consiste en un sistema de filtración al que se añade un aparato de cloración salina en el que se obtiene cloro, mediante la electrolisis de un producto tan común como es la sal común (cloruro de sodio). a) A partir de la electrolisis del cloruro de sodio en disolución acuosa obtenemos cloro gaseoso en el ánodo, mientras que en el cátodo el agua forma hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo. Escriba y ajuste las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, así como la reacción global de este proceso electrolítico. Indique las polaridades de cada electrodo. b) Un aparato comercial de cloración salina, colocado en una piscina que contiene 50 m³ de agua, genera 0,24 mg L⁻¹ de cloro cada hora. ¿Qué intensidad de corriente debe pasar por la celda electrolítica? Datos: Masa atómica relativa: Cl = 35,45. Constante de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. 1 dm³ = 1 L.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



La reacción global es:



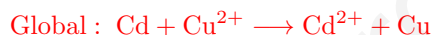
b) La cantidad de cloro producida por hora es de 0,24 · 50000 = 12000 mg (12 g). Aplicando las leyes de Faraday, podremos escribir:

$$\frac{35,5 \text{ g Cl}_2}{96500 \text{ C}} = \frac{12}{3600 \cdot I \text{ C}} \quad I = 9,06 \text{ A}$$

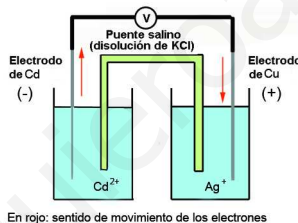
16. Una pila electroquímica es un dispositivo experimental con el cual se puede generar electricidad mediante una reacción de oxidación-reducción. Se construye una pila con la siguiente notación: $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{ac}, 1 \text{ M}) \mid \text{Cu(s)}$ a) Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y la reacción global de la pila. ¿En qué electrodo se produce la reacción de reducción? Calcule la fuerza electromotriz estándar de la pila. Haga un dibujo del montaje experimental de la pila, e indique el material y los reactivos que serán necesarios, la polaridad de cada electrodo y el sentido en que circulan los electrones. b) Si esta pila produce una intensidad de $0,02 \text{ A}$, calcule cuántas horas funcionará, si el ánodo tiene una masa de $2,00 \text{ g}$. Considere que hay el cobre suficiente para llevar a cabo el proceso. Indique cuándo es espontáneo un proceso redox. Datos: Potenciales estándar de reducción: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. Constante de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. Masas atómicas relativas: $\text{Cd} = 112,4$; $\text{Cu} = 63,5$.

Respuesta:

a) Las reacciones son las siguientes:



La fuerza electromotriz de la pila es: $\varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,34 - (-0,40) = +0,74 \text{ V}$. El montaje experimental se puede representar de la siguiente forma:



Se precisa de dos vasos de precipitados, dos electrodos metálicos de cadmio y de cobre, respectivamente, y dos disoluciones 1 M de cloruro de cadmio y nitrato de plata, además de una disolución saturada de KCl , introducida en un tubo en U, cuyos extremos están cerrados con algodón, que actuará como puente salino.

b) Cuando haya circulado una cantidad de 96500 se habrá disuelto una cantidad de $112,4/2 = 56,2 \text{ g}$ de Cd , por lo que podemos plantear la igualdad:

$$\frac{96500 \text{ C}}{56,2 \text{ g Cd}} = \frac{0,02 \text{ A} \cdot t \text{ s}}{2,00 \text{ g Cd}} \quad t = 1,72 \cdot 10^5 \text{ s}$$

Un proceso redox es espontáneo cuando el **potencial de dicho proceso tenga signo positivo**, de forma que: $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0 < 0$.

17. En un experimento hacemos circular una corriente eléctrica de intensidad constante por una celda electrolítica que contiene un determinado cloruro de hierro (FeCl_n). Cuando han transcurrido 30 minutos, se recoge un volumen de $50,0 \text{ mL}$ de cloro gaseoso a 1 atmósfera de presión y a 20°C . a) Calcule la cantidad de moles de cloro gaseoso que obtendremos en el experimento, así como la intensidad de la corriente eléctrica utilizada. ¿En cuál de los electrodos de la celda tiene lugar esta reacción? ¿Qué polaridad tiene este electrodo? b) Realizamos un segundo experimento con el mismo tipo de cloruro de hierro, depositándose $693,78 \text{ mg}$ de hierro tras aplicar una corriente de $2,0 \text{ A}$ durante un tiempo de 30 minutos. ¿Se trata de FeCl_2 o bien de FeCl_3 ? Justifique la respuesta. Datos: Constante de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. Masa atómica relativa: $\text{Fe} = 55,8$. Constante universal de los gases ideales: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

a) El número de moles de cloro obtenido tras la electrolisis es, aplicando la ecuación de los gases:

$$1 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} = n \cdot 0,082 \cdot 293 \quad n = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cl}_2$$

La masa de cloro obtenida es:

$$m = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 2 \cdot 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,148 \text{ g Cl}$$

Sabiendo que 1 F deposita un equivalente electroquímico de una sustancia, podemos escribir:

$$\frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{35,5 \text{ g Cl}} = \frac{I \cdot 1800 \text{ C}}{0,148 \text{ g Cl}} \quad I = 0,224 \text{ A}$$

La reacción es de oxidación, por lo que tiene lugar en el **ánodo** de la celda electrolítica, el cual tiene polaridad **positiva**.

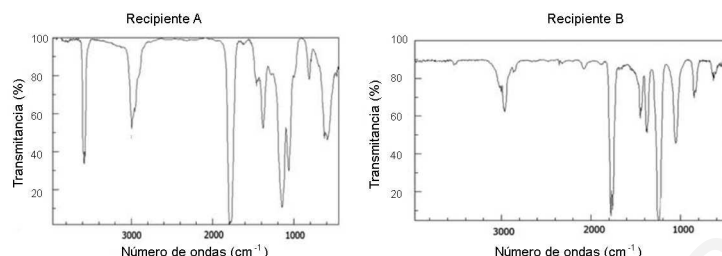
b) Sabiendo que el equivalente electroquímico del hierro en el compuesto desconocido es: $\frac{55,8}{n} \text{ g}$, podremos escribir:

$$\frac{9,65 \cdot 10^4 \text{ C}}{\frac{55,8}{n} \text{ g Fe}} = \frac{2 \cdot 1800 \text{ C}}{0,69378 \text{ g Fe}} \quad \frac{55,8}{n} = 18,57 \quad n = 3$$

Por tanto, el cloruro es **FeCl₃**.

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.

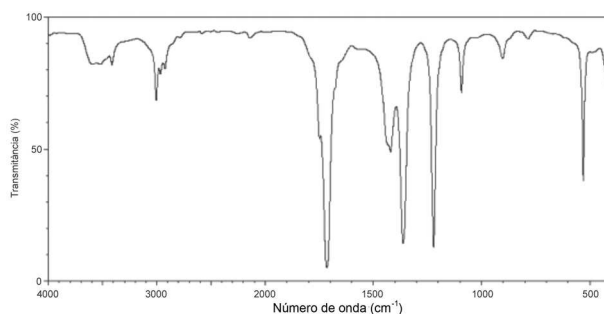
b) Se detectan iones procedentes de la ruptura de la molécula sometida a este proceso con diversas relaciones entre la masa y la carga. Esto nos permite conocer cuál es la molécula sometida a espectrometría de masas.

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 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**.