



PROBLEMAS Y CUESTIONES DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

**(VOLUMEN 6: PROBLEMAS DE
OLIMPIADAS NACIONALES 1996-2011)**

**SERGIO MENARGUES
FERNANDO LATRE
NOVIEMBRE 2011**

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los, cada vez más escasos, estudiantes de 2º de bachillerato que eligen las opciones de “Ciencias”, “Ciencias de la Salud” e “Ingeniería y Arquitectura”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de los exámenes propuestos en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan los exámenes correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2011) así como otros exámenes correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido sólo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones son de respuestas múltiples y se han clasificado por materias, de forma que al final de cada bloque de cuestiones se indican las soluciones correctas. Los problemas se presentan completamente resueltos. En la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema. En las cuestiones y en los problemas se ha indicado la procedencia y el año.

Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:

Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel (Castilla y León), Ana Tejero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández (Baleares), Fernando Nogales (Málaga).

Finalmente, los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Los autores

PROBLEMAS DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA (FASE NACIONAL)

1. Se prepara una disolución disolviendo 9,1 g de cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$) en 50 mL de agua y se obtiene un pH de 11,09. Teniendo en cuenta que el equilibrio de disociación de la cocaína puede representarse esquemáticamente según la ecuación:



a) Calcular el pK_b de la cocaína.

La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_b = \frac{[C_{17}H_{22}NO_4^+][OH^-]}{[C_{17}H_{21}NO_4]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[C_{17}H_{22}NO_4^+] = [OH^-]$$

$$[C_{17}H_{21}NO_4] = c - [OH^-]$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

La concentración de la disolución es:

$$c = \frac{9,1 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4}{50 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{17}H_{21}NO_4}{303 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,6 \text{ M}$$

Si el pH de la disolución es 11,09:

$$pH = 11,09 \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 8,13 \cdot 10^{-12} \text{ M} \longrightarrow [OH^-] = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo valores:

$$K_b = \frac{(1,23 \cdot 10^{-3})^2}{0,6 - (1,23 \cdot 10^{-3})} = 2,53 \cdot 10^{-6} \longrightarrow pK_b = -\log K_b = -\log (2,53 \cdot 10^{-6}) = 5,6$$

b) ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0,4 M hay que añadir a la disolución anterior para que el pH sea de 8,10?

Si el pH de la disolución resultante es 8,10:

$$pH = 8,10 \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} = 7,94 \cdot 10^{-9} \text{ M} \longrightarrow [OH^-] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Sean x los mL de HCl 0,4 M añadidos. Los H_3O^+ añadidos con el HCl consumen OH^- , con lo que para que el equilibrio se mantenga, se forma cloruro de cocaína y se consume la misma cantidad de cocaína. Si $[Coca]_{\text{anterior}}$ y $[Coca^+]_{\text{anterior}}$ se refieren a las concentraciones en el equilibrio calculadas en el apartado a), y suponiendo volúmenes aditivos:

$$[Coca] = [Coca]_{\text{anterior}} - [Coca]_{\text{gastada}}$$

$$[Coca] = \frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,6 \text{ mmol}}{\text{mL}} - x \text{ mL} \cdot \frac{0,4 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50+x) \text{ mL disolución}} = \frac{(30-0,4x) \text{ mmmol}}{(50+x) \text{ mL disolución}}$$

$$[\text{Coca}^+] = [\text{Coca}^+]_{\text{anterior}} - [\text{Coca}^+]_{\text{formada}}$$

$$[\text{Coca}^+] = \frac{x \text{ mL} \frac{0,4 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50+x) \text{ mL disolución}} = \frac{0,4 x \text{ mmol}}{(50+x) \text{ mL disolución}}$$

ya que, como se ha podido observar en el apartado a), al alcanzarse el equilibrio, $[\text{Coca}^+]$ es despreciable frente a $[\text{Coca}]_0$ y, si el valor de x es lo suficientemente elevado, también lo será frente a $[\text{Coca}^+]_{\text{formada}}$.

La mezcla formada por cloruro de cocaína, $[\text{Coca}^+]$, y la cocaína sobrante es una disolución tampón. Sustituyendo en la expresión de K_b :

$$2,53 \cdot 10^{-6} = \frac{0,4 x}{\frac{50+x}{30-0,4 x}} 1,26 \cdot 10^{-6} \quad \longrightarrow \quad x = 50 \text{ mL HCl } 0,4 \text{ M}$$

(Obsérvese que, efectivamente, $[\text{Coca}^+]_{\text{anterior}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ es despreciable frente a $[\text{Coca}^+]_{\text{formada}} = 0,2 \text{ M}$).

c) Calcular el pH si a la disolución del apartado b) se le añaden 0,16 g de hidróxido sódico.

El NaOH añadido se neutraliza con el HCl introducido en el apartado anterior:

$$0,16 \text{ g NaOH} \frac{10^3 \text{ mg NaOH}}{1 \text{ g NaOH}} \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{40 \text{ mg NaOH}} = 4 \text{ mmol NaOH}$$

$$4 \text{ mmol NaOH} \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol NaOH}} = 4 \text{ mmol HCl}$$

Haciendo un balance de materia para el HCl:

$$50 \text{ mL HCl } 0,4 \text{ M} \frac{0,4 \text{ mmol HCl}}{\text{mL HCl } 0,4 \text{ M}} = 20 \text{ mmol HCl}$$

$$20 \text{ mmol HCl (inicial)} - 4 \text{ mmol HCl (neutralizado)} = 16 \text{ mmol HCl (exceso)}$$

Considerando volúmenes aditivos:

$$\frac{16 \text{ mmol HCl}}{(50 + 50) \text{ mL disolución}} = 0,16 \text{ M}$$

Con esta nueva cantidad de HCl, las cantidades en el equilibrio son:

$$[\text{Coca}] = [\text{Coca}]_{\text{anterior}} - [\text{Coca}]_{\text{gastada con HCl}}$$

$$[\text{Coca}] = \frac{50 \text{ mL} \frac{0,6 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 100 \text{ mL} \frac{0,16 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{100 \text{ mL disolución}} = 0,14 \text{ M}$$

Si x representa la $[\text{Coca}^+]_{\text{formada}}$ en el nuevo equilibrio y se tiene en cuenta que $[\text{Coca}]_{\text{anterior}}$ es igual a $[\text{Coca}]_{\text{gastada con HCl}}$

$$[\text{Coca}^+] = [\text{Coca}^+]_{\text{anterior}} - [\text{Coca}^+]_{\text{formada}} = (x + 0,16) \text{ M}$$

Sustituyendo en K_b :

$$2,53 \cdot 10^{-6} = \frac{(x + 0,16) x}{0,14} \longrightarrow x = [\text{OH}^-] = 2,21 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,21 \cdot 10^{-6}) = 5,66 \longrightarrow \text{pH} = \mathbf{8,35}$$

Para determinar el porcentaje de cocaína contenido en un alijo de droga se disolvieron en agua 10 g de la sustancia encontrada hasta completar 100 mL, y la disolución así obtenida se valoró con ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8 mL de la disolución de ácido clorhídrico.

d) Determinar el porcentaje en peso de cocaína presente en la sustancia analizada.

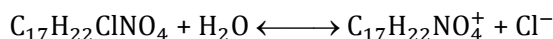
El HCl reacciona con la cocaína mol a mol:

$$8 \cdot 10^{-3} \text{ L HCl } 0,5 \text{ M} \frac{0,5 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,5 \text{ M}} \frac{1 \text{ mol } \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4}{1 \text{ mol HCl}} \frac{303 \text{ g } \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4}{1 \text{ mol } \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4} = 1,213 \text{ g } \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$$

$$\frac{1,213 \text{ g } \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4}{10 \text{ g alijo}} 100 = \mathbf{12,13\% \text{ cocaína}}$$

e) Calcular el pH en el punto de equivalencia de la valoración anterior.

En el punto de equivalencia sólo hay cloruro de cocaína:



Esta sustancia en disolución acuosa se hidroliza según:



El Cl^- no sufre hidrólisis por proceder de un ácido fuerte (HCl).

Aplicando la ley del equilibrio químico a la reacción anterior y haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[\text{Coca}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{y} \quad [\text{Coca}^+]_0 = [\text{Coca}^+] + [\text{Coca}]$$

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Coca}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Para obtener el valor de K_h :

$$K_h = \frac{K_h}{K_b(\text{cocaína})} = \frac{10^{-14}}{2,53 \cdot 10^{-6}} = 3,95 \cdot 10^{-9}$$

El valor de $[\text{Coca}^+]$ es:

$$[\text{Coca}^+] = \frac{4 \text{ mmol cocaína}}{(100+8) \text{ mL disolución}} = 0,037 \text{ M}$$

Sustituyendo todos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

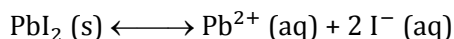
$$3,95 \cdot 10^{-9} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,037 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,21 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,92}$$

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

2. Si el producto de solubilidad del ioduro de plomo a 25°C es $1 \cdot 10^{-9}$. Calcule:
a) Su solubilidad expresada en gramos por 100 mL.

La ecuación química correspondiente a la disolución del PbI_2 es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

Si la solubilidad molar del PbI_2 es s , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s \quad [\text{I}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} :

$$K_{\text{ps}} = s (2s)^2 = 4 s^3$$

La solubilidad en agua es:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La solubilidad en g/100 mL es:

$$100 \text{ mL disolución} \frac{6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol PbI}_2}{10^3 \text{ mL disolución}} \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = \mathbf{0,029} \frac{\text{g PbI}_2}{100 \text{ mL disolución}}$$

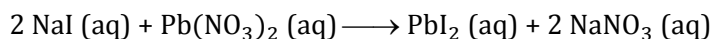
b) Los gramos de iones I^- y Pb^{2+} en 500 mL de disolución saturada.

$$0,5 \text{ L disolución} \frac{6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+}}{1 \text{ L disolución}} \frac{207,2 \text{ g Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Pb}^{2+}} = \mathbf{0,065 \text{ g Pb}^{2+}}$$

$$0,5 \text{ L disolución} \frac{2 (6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol I}^-)}{1 \text{ L disolución}} \frac{126,9 \text{ g I}^-}{1 \text{ mol I}^-} = \mathbf{0,080 \text{ g I}^-}$$

c) La concentración de los iones ioduro y plomo en el equilibrio así como los gramos de sal que precipitan cuando se mezclan 50 mL de una disolución 10^{-4} M de ioduro sódico con otros 50 mL de disolución 10^{-3} M de nitrato de plomo.

Al mezclar disoluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y NaI se produce la reacción:



Considerando volúmenes aditivos las concentraciones iónicas son:

$$[\text{I}^-] = \frac{50 \text{ mL NaI } 10^{-4} \text{ M} \frac{10^{-4} \text{ mmol NaI}}{\text{mL NaI } 10^{-4} \text{ M}}}{(50+50) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol I}^-}{1 \text{ mmol NaI}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{50 \text{ mL Pb(NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mmol Pb(NO}_3)_2}{\text{mL Pb(NO}_3)_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}{(50+50) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Pb}^{2+}}{1 \text{ mmol Pb(NO}_3)_2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 > K_{ps}$$

$$(5,0 \cdot 10^{-4}) (5,0 \cdot 10^{-5})^2 = 1,25 \cdot 10^{-10}$$

Como se observa, el **producto iónico es menor que K_{ps}** , por tanto, **NO se forma precipitado**.

d) La concentración de los iones yoduro y plomo y los gramos de sal que precipitan cuando a la disolución formada en el apartado anterior le añadimos 3,32 g de yoduro potásico (Se supone que no existe variación apreciable en el volumen).

Al añadir KI, aumenta la concentración de iones I^- , mientras que permanece igual la concentración de iones Pb^{2+} . La nueva concentración iónica es:

$$[\text{I}^-] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} + \frac{3,32 \text{ g KI} \cdot \frac{1 \text{ mol KI}}{166 \text{ g KI}} \cdot \frac{1 \text{ mol I}^-}{1 \text{ mol KI}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}}}{100 \text{ mL disolución}} \approx 0,2 \text{ M}$$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 > K_{ps}$$

$$(5,0 \cdot 10^{-4}) (0,2)^2 = 2,0 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el **producto iónico es mayor que K_{ps}** , por tanto, **SÍ se forma precipitado**.

Llamando x a la cantidad de sustancia, en mol/L, que precipita:

$$1,0 \cdot 10^{-9} = (5,0 \cdot 10^{-4} - x) (0,2 - x)^2 \quad \longrightarrow \quad x = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Las concentraciones iónicas en el equilibrio y la masa de precipitado son:

$$[\text{I}^-] = (0,2 - 5,0 \cdot 10^{-4}) \text{ M} = \mathbf{0,19905 \text{ M}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{I}^-]^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-9}}{(0,19905)^2} = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}}$$

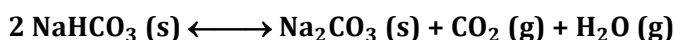
$$0,1 \text{ L disolución} \cdot \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol PbI}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = \mathbf{2,3 \cdot 10^{-2} \text{ g PbI}_2}$$

3. La descomposición térmica del hidrógenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que ésta "suba" al hornear el pan.

Suponer en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

a) Ajustar la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



b) Calcular el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos:

Compuesto	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)
Hidrógenocarbonato de sodio (s)	-947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	-1131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	-393,5	213,6
Agua (g)	-241,8	188,7

La entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{-1131,0 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right] - \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{-947,7 \text{ kJ}}{\text{mol NaHCO}_3} \right] = \mathbf{129,1 \text{ kJ}}$$

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Como $\Delta_r H^\circ$ ya es conocido, se calcula $\Delta_r S^\circ$ a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{136,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right] - \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{102,1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol NaHCO}_3} \right] = 334,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La variación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta_r G^\circ = 129,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{334,1 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 29,5 \text{ kJ}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ > 0$. En este tipo de reacciones en las que $\Delta_r H^\circ < 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$, la reacción se hace espontánea a temperaturas altas.

Para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta_r G^\circ = 0$):

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{129,1 \text{ kJ}}{334,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}} = 386,4 \text{ K} \rightarrow 113,3^\circ\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea por encima de 113,3°C.

c) Determinar los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c a 25°C.

A partir del valor de $\Delta_r G^\circ$ se puede obtener el valor de la constante de equilibrio mediante la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo se obtiene el valor de la constante de equilibrio a 25°C:

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{29,5 \text{ kJ}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}} \right] = 6,7 \cdot 10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$$

$$K_c = 6,7 \cdot 10^{-6} [0,082 (25+273)]^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

d) Si se calientan a 125°C 100 g de hidrógeno carbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2 L de capacidad:

d1) ¿qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en dicho recipiente cuando se alcance el equilibrio?

d2) ¿qué masa de hidrógeno carbonato sódico se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

La ecuación de *van't Hoff* que indica la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura y permite calcular el valor de K_p a 125°C:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{K_{p(125)}}{6,7 \cdot 10^{-6}} = \frac{129,1}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{398} \right] \quad \longrightarrow \quad K_{p(125)} = 3,25$$

d-1) Construyendo la tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n _{inicial}	n	—	—	—
n _{transformado}	2x	—	—	—
n _{formado}	—	x	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	x	x	x

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

Sustituyendo en K_p :

$$K_p = p^2 \quad \longrightarrow \quad p = \sqrt{K_p} = \sqrt{3,25} = \mathbf{1,80 \text{ atm}}$$

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \quad \longrightarrow \quad p_t = 2 (1,80 \text{ atm}) = \mathbf{3,60 \text{ atm}}$$

d-2) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión del gas se obtiene el número de moles:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1,80 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (125 + 273) \text{ K}} = 0,11 \text{ mol CO}_2$$

La masa de NaHCO_3 que se descompone es:

$$0,11 \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = \mathbf{18,48 \text{ g NaHCO}_3}$$

La masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)} - 18,48 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)} = \mathbf{81,52 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equilibrio)}}$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

$$0,11 \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = \mathbf{11,66 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}$$

La masa total de sólidos (NaHCO_3 y Na_2CO_3) en el equilibrio es:

$$81,52 \text{ g NaHCO}_3 + 11,66 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = \mathbf{93,18 \text{ g sólidos}}$$

e) Si a una temperatura T se obtiene una presión total de 5,0 atm al alcanzar el equilibrio, ¿cuál será el valor de dicha temperatura?

Para determinar la temperatura del nuevo equilibrio se utiliza la ecuación que relaciona K_p y $\Delta_r G^\circ$:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \end{array} \right\} \longrightarrow T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K_p}$$

Si a una temperatura T la presión es 5,0 atm, el valor de la constante K_p es:

$$K_p = p^2 = \frac{p^2}{4} \quad \longrightarrow \quad K_p = \frac{(2,5)^2}{4} = 6,25$$

Sustituyendo en la expresión de T:

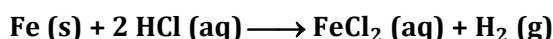
$$T = \frac{129,1 \text{ kJ}}{334,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K} - [(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) (\ln 6,25)]} = \mathbf{405 \text{ K} \rightarrow 132^\circ\text{C}}$$

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

4. Un estudiante de Química observó en el laboratorio que al añadir 500 mL de ácido clorhídrico 0,05 M a 0,2790 g de limaduras de Fe metálico, este último se disolvía:

a) Escribir la reacción de disolución del Fe metálico con el ácido clorhídrico.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



b) ¿Cuál es el pH de la disolución obtenida al disolver el Fe metálico en ácido clorhídrico?

La cuestión planteada supone calcular el pH de la disolución resultante. Por tanto, se está dando por supuesto que el Fe es el reactivo limitante y que el HCl se encuentra en exceso. En primer lugar es preciso determinar las cantidades de HCl iniciales y consumidas:

$$500 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M} \frac{0,05 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M}} = 0,025 \text{ mol HCl}$$

$$0,2790 \text{ g Fe} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,010 \text{ mol HCl}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{0,025 \text{ mmol HCl (inicial)} - 0,010 \text{ mmol HCl (gastado)}}{500 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$$

Como el HCl es un ácido fuerte, está totalmente dissociado en iones Cl^- y H_3O^+ , por lo tanto:

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,03 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,03) = 1,52$$

c) Si a la disolución anterior se añaden 0,2409 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ¿cuál será el potencial de equilibrio de la disolución resultante?

Potencial normal de reducción: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

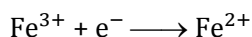
El Fe inicial se oxida todo a Fe^{2+} cuya concentración resultante es:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,2790 \text{ g Fe}^{2+}}{500 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol Fe}^{2+}}{55,8 \text{ g Fe}^{2+}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

El Fe^{3+} lo proporciona el hidrato, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, disuelto y su concentración es:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,2409 \text{ g hidrato}}{500 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol hidrato}}{481,8 \text{ g hidrato}} \frac{1 \text{ mol Fe}^{3+}}{1 \text{ mol hidrato}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,001 \text{ M}$$

La semirreacción de reducción del Fe^{3+} es:



Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \longrightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,01}{0,001} = 0,711 \text{ V}$$

El estudiante pensó en la posibilidad de construir una pila, en la que uno de los electrodos estuviese constituido por una barra de Pt sumergida en la disolución resultante del apartado c), y el otro electrodo fuese una barra de Zn sumergida en una disolución que contiene 5,748 g/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

d) Al unir los electrodos mediante un puente salino y conectarse un voltímetro entre ambos electrodos, ¿qué diferencia de potencial debería observarse?

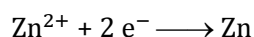
Escribir la semirreacción que se produce en el cátodo y la que se produce en el ánodo.

Potenciales normales de reducción: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

La concentración resultante de Zn^{2+} es:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{5,748 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{287,4 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mol Zn}^{2+}}{1 \text{ mol ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ M}$$

La semirreacción de reducción del Zn^{2+} es:



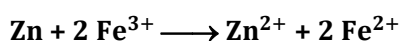
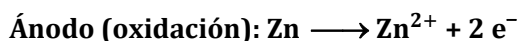
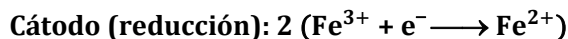
Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \longrightarrow E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,02} = -0,81 \text{ V}$$

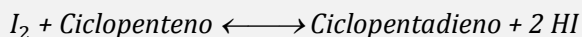
La reacción entre Zn y Fe^{3+} es:



El potencial de la pila es:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = (0,711 \text{ V}) - (0,81 \text{ V}) = \mathbf{1,521 \text{ V}}$$

5. La reacción en fase gaseosa, que a continuación se describe:



presenta una constante de equilibrio entre 450 y 700 K, que viene dada por la ecuación:

$$\ln K_p = 17,39 - \frac{11200}{T}$$

a) Calcule la energía libre de Gibbs, normal ΔG° , para la reacción a 575 K.

Combinando las expresiones de K_p y ΔG° :

$$\left. \begin{array}{l} \ln K_p = 17,39 - \frac{11200}{T} \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta G^\circ = -RT \left[17,39 - \frac{11200}{T} \right]$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) 575 \text{ K} \left[17,39 - \frac{11200}{575} \right] = \mathbf{9,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

b) Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10 atm y 460 K.

En primer lugar se calcula K_p a 460 K:

$$\ln K_p = 17,39 - \frac{11200}{460} \longrightarrow K_p = 9,51 \cdot 10^{-4}$$

Como las cantidades iniciales de yodo y ciclopenteno son equimolares:

$$p_{I_2} = p_{C_5H_8} = \frac{p_t}{2} = 5 \text{ atm}$$

Construyendo la tabla de presiones:

	I_2	C_5H_8	HI	C_5H_6
p_{inicial}	5	5	—	—
$p_{\text{transformado}}$	p	p	—	—
p_{formado}	—	—	2p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	5 - p	5 - p	2p	p

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2 \cdot p_{C_5H_6}}{p_{I_2} \cdot p_{C_5H_8}}$$

Sustituyendo:

$$9,51 \cdot 10^{-4} = \frac{(2p)^2 \cdot p}{(5 - p)^2}$$

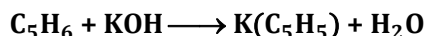
Al ser $K_p \ll 1$ se puede suponer que $(5 - p) \approx 5$, con esta aproximación:

$$9,51 \cdot 10^{-4} = \frac{4 p^3}{25} \longrightarrow p = 0,181 \text{ atm}$$

$$p_{I_2} = (5 - p) \quad \longrightarrow \quad p_{I_2} = (5 - 0,181) \text{ atm} = \mathbf{4,819 \text{ atm}}$$

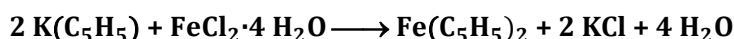
c) Si el ciclopentadieno se trata con hidróxido potásico, se produce una desprotonación sobre el carbono saturado, obteniéndose ciclopentadienuro potásico. Escriba y ajuste esta reacción.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:



d) Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro ferroso tetrahidratado se obtiene, por precipitación en frío, un complejo de tipo "sandwich" (un centro metálico entre dos anillos aromáticos paralelos) que es el ferroceno-bis(ciclopentadienil) hierro (II). Escriba y ajuste esta reacción.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:



e) Si en el proceso del apartado anterior partimos de 10 g de cloruro ferroso tetrahidratado, ¿qué rendimiento se alcanzaría si se obtuviesen 3,5 g de ferroceno?

Para calcular el rendimiento es necesario previamente determinar la cantidad teórica de ferroceno a obtener:

$$10 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}{198,8 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} = 0,05 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$$

$$0,05 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol Fe(C}_5\text{H}_5)_2}{1 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} \frac{185,5 \text{ g Fe(C}_5\text{H}_5)_2}{1 \text{ mol Fe(C}_5\text{H}_5)_2} = 9,3 \text{ g Fe(C}_5\text{H}_5)_2$$

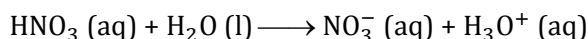
Relacionando la cantidad obtenida con la cantidad teórica:

$$\eta = \frac{3,5 \text{ g Fe(C}_5\text{H}_5)_2 \text{ (real)}}{9,3 \text{ g Fe(C}_5\text{H}_5)_2 \text{ (teórico)}} 100 = \mathbf{37,6\%}$$

6. A) Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a1) La que se obtiene al disolver 2,3 g de HNO_3 en agua desionizada hasta conseguir 150 mL de disolución. (El HNO_3 está totalmente disociado).

El HNO_3 es un ácido fuerte por que se encuentra totalmente disociado en iones:



La concentración de la disolución es:

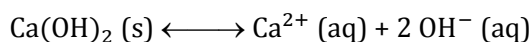
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = \frac{2,3 \text{ g HNO}_3}{150 \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L}} = 0,243 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,243) = \mathbf{0,61}$$

a2) Una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

($K_{ps} = 7,9 \cdot 10^{-6}$. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto está totalmente disociado).

La ecuación química correspondiente a la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Si la solubilidad molar del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es s , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} :

$$K_{ps} = s (2s)^2 = 4 s^3$$

La solubilidad en agua es:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,9 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,0125 \text{ M}$$

La concentración de OH^- es:

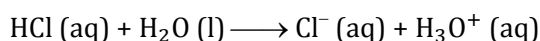
$$[\text{OH}^-] = 2 (0,0125 \text{ M}) = 0,025 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(0,025) = 1,6 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{12,4}$$

a3) Una disolución de HCl cuya concentración es $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

(Dato. $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$)

El HCl es un ácido fuerte que se encuentra totalmente disociado en iones y las ecuaciones químicas correspondientes a las ionizaciones existentes son:





Las constantes de equilibrio de ambas reacciones son:

$$K_a = \infty$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

El balance de materia correspondiente al HCl es:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{Cl}^-] = c$$

El balance de cargas (condición de electroneutralidad) en la disolución es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Sustituyendo el valor de $[\text{OH}^-]$ en la expresión de K_w se obtiene:

$$[\text{OH}^-] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] (c - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$1,0 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] (2,0 \cdot 10^{-9} - [\text{H}_3\text{O}^+]) \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2 \cdot 10^{-9} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

Se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ M} \longrightarrow \text{pH} = -\log (1,01 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6,99}$$

a4) Una disolución 0,4 M de metilamina, CH_3NH_2 . La metilamina se comporta como base débil, tomando un H^+ del H_2O .

(Dato. $K_b = 1,9 \cdot 10^{-5}$)

La metilamina es una base débil que se encuentra parcialmente disociado en iones según la ecuación:



La expresión de la constante de basicidad K_b es:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{CH}_3\text{NH}_2] = c - [\text{OH}^-]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3NH_2 . Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

Cuando se dé la circunstancia de que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

$$1,9 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,4} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,75 \cdot 10^{-3}) = 2,56 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{11,44}$$

B) Indica razonadamente si en los siguientes casos se formarían precipitados:

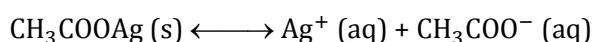
b1) Al añadir 1,0 g de AgNO_3 a 50 mL de CH_3COOH 0,1 M suponiendo que no varía el volumen total.

(Datos: $K_b(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{ps}(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$)

Al mezclar disoluciones de AgNO_3 y CH_3COOH se produce la reacción:



La ecuación química correspondiente a la disolución del CH_3COOAg es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

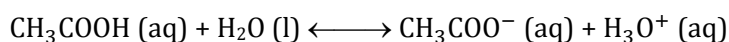
Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Ag}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] > K_{ps}$$

Considerando que la adición del sólido no afecta al volumen, las concentraciones iónicas son:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \text{ g AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{170 \text{ g AgNO}_3}}{50 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L}} = 0,117 \text{ M}$$

El ácido acético es un ácido débil que se encuentra parcialmente disociado en iones según la ecuación:



La expresión de la constante de acidez K_a es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Cuando se dé la circunstancia de que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{c}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{0,1} \quad \longrightarrow \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Calculando el producto iónico:

$$(0,117) (1,3 \cdot 10^{-3}) = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, el **producto iónico es menor que K_{ps}** , por tanto, **NO se forma precipitado**.

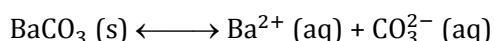
b2) Cuando se mezclan volúmenes idénticos de una disolución de Na_2CO_3 $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con otra de BaCl_2 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

(Dato: $K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 8,0 \cdot 10^{-10}$)

Al mezclar disoluciones de Na_2CO_3 y BaCl_2 se produce la reacción:



La ecuación química correspondiente a la disolución del BaCO_3 es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$$

Las concentraciones iónicas son:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V \text{ mL BaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mmol BaCl}_2}{\text{mL BaCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}{(V+V) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Ba}^{2+}}{1 \text{ mmol BaCl}_2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{V \text{ mL Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \frac{10^{-4} \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{\text{mL Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}{(V+V) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mmol CO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Calculando el producto iónico:

$$(5,0 \cdot 10^{-4}) (5,0 \cdot 10^{-5}) = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

Como se observa, el **producto iónico es mayor que K_{ps}** , por tanto, **SÍ se forma precipitado**.

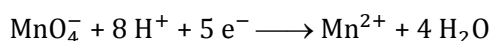
C) El potencial de reducción del permanganato potásico en una disolución en la que las concentraciones de permanganato y de Mn (II) son iguales depende únicamente del pH. Si el potencial de reducción del semisistema MnO_4^-/Mn^{2+} es 1,52 V partiendo de la ecuación de Nernst que establece que:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[MnO_4^-]^x [H^+]^y}{[Mn^{2+}]^z}$$

donde los valores de x, y, z y n se determinan al ajustar el semisistema de reducción.

c1) Calcula como varía el potencial de reducción del semisistema MnO_4^-/Mn^{2+} en función del pH.

La semirreacción de reducción del MnO_4^- es:



La expresión del potencial queda como:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Como $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$, la expresión anterior se simplifica y queda como:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log [H^+]^8 \longrightarrow \mathbf{E = 1,52 - 0,0944 \text{ pH}}$$

c2) Determina a partir de qué valor de pH el permanganato no será capaz de oxidar los iones Br^- a Br_2 , considerando que el potencial normal del semisistema $\frac{1}{2} Br_2/Br^-$ es de 1,07 V.

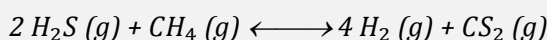
Para se produzca la reacción es necesario que $E > 1,07$ V:

$$1,52 - 0,0944 \text{ pH} > 1,07$$

$$\mathbf{pH < 4,77}$$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

7. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de H_2S y 5,48 mmol de CH_4 , junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a $700^\circ C$ y 762 Torr:



La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual las velocidades de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 mmol de CS_2 .

a) Calcular K_p y K_c y K_x a $700^\circ C$.

a) La tabla correspondiente expresada en mmol:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
$n_{inicial}$	11,02	5,48	—	—
$n_{transformado}$	2x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	4x	x
$n_{equilibrio}$	11,02 - 2x	3,48 - x	4x	x

Como $x = 0,711$ mmol, las cantidades en el equilibrio son:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
$n_{equilibrio}$	9,598	4,769	2,844	0,711

El total de moles en el equilibrio es:

$$n_t = 9,598 + 4,769 + 2,844 + 0,711 = 17,922 \text{ mmol}$$

y las respectivas fracciones molares:

$$x_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n_t} = \frac{9,598 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,536 \quad x_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{4,769 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,266$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t} = \frac{2,844 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,159 \quad x_{CS_2} = \frac{n_{CS_2}}{n_t} = \frac{0,711 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,040$$

La constante de equilibrio de la reacción en función de las fracciones molares (K_x), mejor llamarle K_y , ya que se trata de una mezcla en fase gaseosa:

$$K_y = \frac{(y_{CS_2}) (y_{H_2})^4}{(y_{CH_4}) (y_{H_2S})^2} = \frac{(0,040) (0,159)^4}{(0,266) (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CS_2} = p \cdot y_{CS_2} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,040 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,040 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p \cdot y_{H_2} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,159 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,159 \text{ atm}$$

$$p_{CH_4} = p \cdot y_{CH_4} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,266 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,266 \text{ atm}$$

$$p_{H_2S} = p \cdot y_{H_2S} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,536 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,536 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio de la reacción en función de las presiones parciales, K_p , es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CS}_2}) (p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{CH}_4}) (p_{\text{H}_2\text{S}})^2} = \frac{(0,040) (0,159)^4}{(0,266) (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. Esteq. Productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. Esteq. Reactivos gaseosos} = 5 - 3 = 2$$

Sustituyendo:

$$K_c = 3,35 \cdot 10^{-4} [0,082 \cdot (700+273)]^{-2} = 5,26 \cdot 10^{-8}$$

b) Determinar si el proceso es espontáneo o no a esa temperatura.

Para saber si el proceso es o no espontáneo se calcula el valor de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r G^\circ = -(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) (700+273) \text{ K} \cdot \ln (3,35 \cdot 10^{-4}) = 66 \text{ kJ}$$

Como $\Delta_r G^\circ > 0$ se trata de un proceso **NO espontáneo**.

c) Explica como afectaría al equilibrio cada una de las siguientes variaciones:

c1) Aumento de la presión total.

c2) Disminución de la concentración de CH_4 .

c3) Aumento de la temperatura si el proceso es exotérmico a 700°C .

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

c1) Si **se aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso hacia **la formación de CH_4 y H_2S** .

c2) Si **disminuye la concentración de CH_4** , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que aumente la concentración de CH_4 , es decir, hacia **la formación de CH_4 y H_2S** .

c3) Si **se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que descienda la temperatura, es decir, en el sentido en el que se consuma calor y como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia **la formación de CH_4 y H_2S** .

8. Treinta gramos de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se queman en exceso de oxígeno y se producen 66 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.

a) Calcula el número de átomos-gramo de cada uno de los elementos que lo forman.

Teniendo en cuenta que en la combustión del compuesto orgánico (X) todo el C se transforma en CO₂ y el H en H₂O, los moles de átomos en la muestra del compuesto X son:

$$66,0 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{1,5 \text{ mol C}}$$

$$21,6 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{2,4 \text{ mol H}}$$

El oxígeno contenido en el compuesto X se calcula por diferencia:

$$30 \text{ g X} - \left[1,5 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 2,4 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right] = 9,6 \text{ g O}$$

$$9,6 \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = \mathbf{0,6 \text{ mol O}}$$

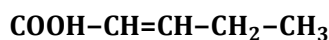
b) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si la masa molecular es 100?

Para obtener la fórmula molecular se relacionan los moles de átomos de cada elemento con la masa molar del compuesto X:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1,5 \text{ mol C}}{30 \text{ g X}} \frac{100 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 5 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{2,4 \text{ mol H}}{30 \text{ g X}} \frac{100 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 8 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{0,6 \text{ mol O}}{30 \text{ g X}} \frac{100 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{fórmula molecular: } \mathbf{C_5H_8O_2}$$

c) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.

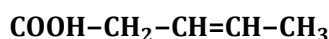
c1) Escribir las fórmulas estructurales y nombrar todos los isómeros posibles.



ácido 2-pentenoico



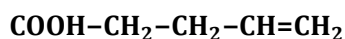
ácido 2-metil-2-butenoico



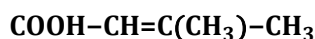
ácido 3-pentenoico



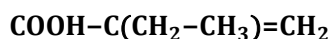
ácido 2-metil-3-butenoico



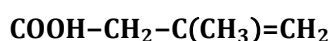
ácido 4-pentenoico



ácido 3-metil-2-butenoico

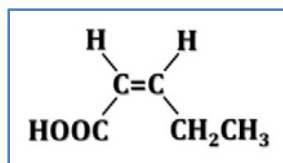


ácido 2-etilpropenoico

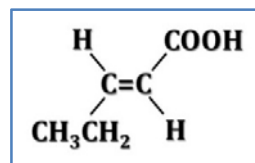


ácido 3-metil-3-butenoico

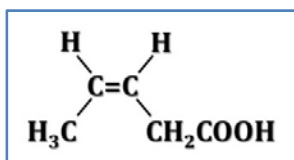
c2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica? Escribe los isómeros cis-trans.



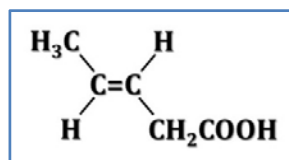
ácido cis-2-pentenoico



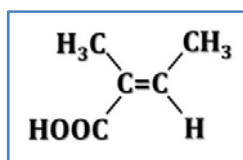
ácido trans-2-pentenoico



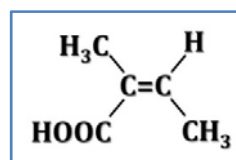
ácido cis-3-pentenoico



ácido trans-3-pentenoico



ácido cis-2-metil-2-butenoico

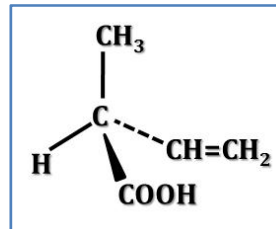


ácido trans-2-metil-2-butenoico

d) De todos los isómeros solo uno de ellos presenta actividad óptica.

d1) Indica cuál es y señala el carbono asimétrico.

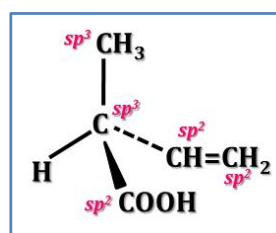
Se trata del ácido **2-metil-3-butenoico**



d2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?

Si el átomo de carbono presenta:

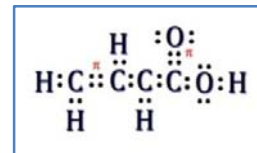
- enlaces sencillos → hibridación sp^3
- enlaces dobles → hibridación sp^2



d3) Indica el número de enlaces π y el número de electrones de valencia no enlazantes.

Si el átomo de carbono presenta enlaces dobles: uno de los enlaces es σ y el otro es π .

Al existir en la molécula dos átomos de carbono con enlace doble, ésta presenta **2 enlaces π** .

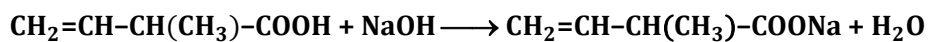


Como se observa en la figura, la molécula presenta **8 electrones no enlazantes**, cuatro sobre cada átomo de oxígeno.

d4) ¿Qué hidrógeno presenta características ácidas? Escribe la reacción del compuesto con hidróxido de sodio.

Se trata del átomo de hidrógeno del grupo carboxilo.

La reacción con NaOH es:



(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

9. La obtención de carbonato sódico (Na_2CO_3) mediante el método Solvay utiliza sal de roca (NaCl) y caliza (CaCO_3) como materias primas, sin embargo el proceso de síntesis se realiza en varias etapas y no por reacción directa de cloruro sódico y carbonato de calcio. Estas etapas pueden quedar esquematizadas con los comentarios que a continuación se detallan:

Primera etapa: Descomposición térmica del carbonato de calcio a unos 1000°C generando dióxido de carbono.

Segunda etapa: Paso de una corriente de CO_2 (g) a través de una disolución de NH_3 (g) en agua, obteniendo así un carbonato ácido.

Tercera etapa: Reacción del carbonato ácido, obtenido en la etapa anterior, con NaCl (ac) que permite obtener NaHCO_3 .

Cuarta etapa: La descomposición térmica del carbonato ácido de sodio conduce a la formación del producto deseado, así como a un gas que se utiliza en una de las etapas ya comentadas del proceso.

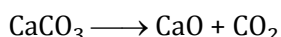
Además, mediante una quinta etapa, el método Solvay permite que en el proceso global sólo quede como producto residual CaCl_2 (s), haciendo reaccionar los productos residuales de las etapas anteriores.

Contestar las siguientes preguntas:

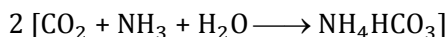
a) Si se desea obtener 3 t/día de carbonato sódico ¿qué cantidades de caliza y sal de roca serán necesarias diariamente si su contenido en CaCO_3 y NaCl es el 85% y 95% respectivamente?

En primer lugar se escriben las ecuaciones químicas de las cuatro etapas del proceso, debidamente ajustadas con el fin de obtener la reacción global del método Solvay.

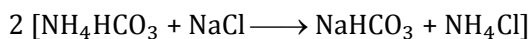
▪ Primera etapa:



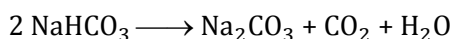
▪ Segunda etapa:



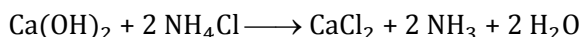
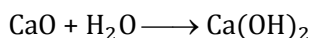
▪ Tercera etapa:



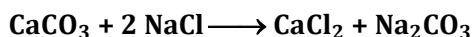
▪ Cuarta etapa:



▪ Quinta etapa:



Reacción global:



El número de moles de Na_2CO_3 a obtener es:

$$3 \frac{\text{t Na}_2\text{CO}_3}{\text{día}} \frac{10^6 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ t Na}_2\text{CO}_3} \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} = 2,83 \cdot 10^4 \frac{\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{día}}$$

Relacionando Na_2CO_3 con NaCl :

$$2,83 \cdot 10^4 \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{día}} \frac{2 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 3,31 \cdot 10^6 \frac{\text{g NaCl}}{\text{día}}$$

Como se trata de sal de roca con 95% de NaCl:

$$3,31 \cdot 10^6 \frac{\text{g NaCl}}{\text{día}} \frac{100 \text{ g sal de roca}}{95 \text{ g NaCl}} \frac{1 \text{ t sal de roca}}{10^6 \text{ g sal de roca}} = 3,48 \frac{\text{t sal de roca}}{\text{día}}$$

Relacionando Na_2CO_3 con CaCO_3 :

$$2,83 \cdot 10^4 \frac{\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{día}} \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 2,83 \cdot 10^6 \frac{\text{g CaCO}_3}{\text{día}}$$

Como se trata de caliza con 85% de CaCO_3 :

$$2,83 \cdot 10^6 \frac{\text{g CaCO}_3}{\text{día}} \frac{100 \text{ g caliza}}{85 \text{ g CaCO}_3} \frac{1 \text{ t caliza}}{10^6 \text{ g caliza}} = 3,33 \frac{\text{t caliza}}{\text{día}}$$

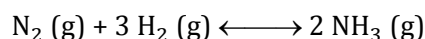
b) La disolución acuosa de cloruro sódico que se utiliza es saturada y se denomina salmuera. Sabiendo que la solubilidad en agua de NaCl a 100°C es de 39,12 g por cada 100 cm^3 , calcule la cantidad de agua/día a esa temperatura que sería necesaria para preparar la cantidad de salmuera requerida en el proceso.

Relacionando NaCl con agua:

$$3,31 \cdot 10^6 \frac{\text{g NaCl}}{\text{día}} \frac{100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}}{39,12 \text{ g NaCl}} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}}{10^6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}} = 8,46 \frac{\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}}{\text{día}}$$

c) El NH_3 (g) utilizado puede ser sintetizado mediante el proceso Haber, por reacción directa entre hidrógeno y nitrógeno en fase gaseosa a 450°C y presión elevada. Sabiendo que se trata de un equilibrio que puede ser modificado utilizando diferentes condiciones de reacción, justifíquese la presión utilizada.

La reacción del proceso Haber es:



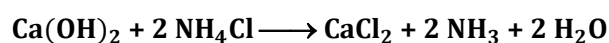
El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si **se aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso hacia **la formación de NH_3** .

d) En el método Solvay descrito anteriormente se producen, en diferentes etapas, dos compuestos químicos, que por reacción directa nos permiten generar NH_3 (g) de forma diferente al proceso Haber. Indique el proceso químico que origina el NH_3 (g) en el método Solvay.

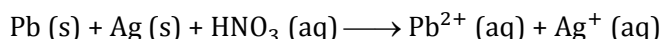
Se trata de la reacción entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenido en la quinta etapa y el NH_4Cl obtenido en la tercera etapa:



10. Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 g en 50 mL de ácido nítrico de concentración 5 M. La disolución resultante se dividió en dos porciones alícuotas de igual volumen. La primera de ellas se trató con yodato potásico en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6605 g.

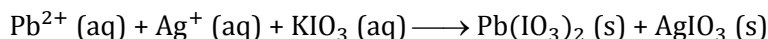
a) Determinar el porcentaje de cada metal en la aleación.

Al disolver la aleación en HNO_3 todo el plomo se transforma en Pb^{2+} (aq) y la plata en Ag^+ (aq):



Al dividir en dos partes la disolución resultante de la muestra cada una contendrá la mitad de la muestra, es decir, 0,25 g de ambos metales.

El tratamiento con KIO_3 en exceso de una las porciones alícuota produce la precipitación de ambos metales:



Llamando x e y a los gramos de Ag y de Pb que contiene cada una de las porciones, respectivamente, se puede plantear un sistema de ecuaciones.

▪ Ecuación con la mezcla inicial:

$$x \text{ g Ag} + y \text{ g Pb} = 0,25 \text{ g aleación}$$

▪ Ecuación con el precipitado obtenido:

$$x \text{ g Ag} \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \frac{1 \text{ mol AgIO}_3}{1 \text{ mol Ag}} \frac{282,9 \text{ g AgIO}_3}{1 \text{ mol AgIO}_3} = 2,622 x \text{ g AgIO}_3$$

$$y \text{ g Pb} \frac{1 \text{ mol Pb}}{207,2 \text{ g Pb}} \frac{1 \text{ mol Pb}(\text{IO}_3)_2}{1 \text{ mol Pb}} \frac{557,2 \text{ g Pb}(\text{IO}_3)_2}{1 \text{ mol Pb}(\text{IO}_3)_2} = 2,689 y \text{ g Pb}(\text{IO}_3)_2$$

$$2,622 x \text{ g AgIO}_3 + 2,689 y \text{ g Pb}(\text{IO}_3)_2 = 0,6605 \text{ g precipitado}$$

Resolviendo el sistema se obtiene para cada alícuota:

$$x = \frac{0,1742 \text{ g Ag}}{\text{alícuota}} \frac{2 \text{ alícuota}}{\text{muestra}} = \frac{0,3484 \text{ g Ag}}{\text{muestra}}$$

$$y = \frac{0,0758 \text{ g Pb}}{\text{alícuota}} \frac{2 \text{ alícuota}}{\text{muestra}} = \frac{0,1516 \text{ g Pb}}{\text{muestra}}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0,3484 \text{ g Ag}}{0,5 \text{ g aleación}} 100 = \mathbf{69,7\% \text{ Ag}}$$

$$\frac{0,1516 \text{ g Pb}}{0,5 \text{ g aleación}} 100 = \mathbf{30,3\% \text{ Pb}}$$

b) ¿Cuál es la concentración de cada catión en la disolución de partida?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,3484 \text{ g Ag}^+}{50 \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{107,9 \text{ g Ag}^+} \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{6,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,1516 \text{ g Pb}^{2+}}{50 \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mol Pb}^{2+}}{207,2 \text{ g Pb}^{2+}} \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{1,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

En la otra porción alícuota se pretendió separar ambos metales precipitando la mayor cantidad posible de uno de ellos mientras el otro permanece en disolución en su totalidad. Para ello se dispone de los siguientes reactivos precipitantes: yoduro, tiocianato y bromuro.

c) ¿Cuál de los dos metales quedará en el precipitado y cuál en el filtrado?

Razonar la respuesta.

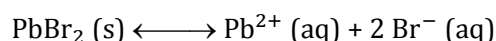
Constantes de solubilidad de los yoduros, tiocianatos y bromuros de plata y de plomo:

K_{ps}	Plata	Plomo
Yoduro	$3,20 \cdot 10^{-10}$	$8,49 \cdot 10^{-9}$
Tiocianato (sulfocianuro)	$2,50 \cdot 10^{-12}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Bromuro	$5,35 \cdot 10^{-13}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$
Yodato	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_{ps} . Como el producto de solubilidad de las correspondientes sales de plata es menor que el de las sales plomo (II), aquéllas precipitan antes.

▪ Agente precipitante bromuro

Las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución del AgBr y del PbBr₂ spn, respectivamente:



A partir de las constantes K_{ps} se obtiene la concentración de iones Br⁻ necesaria para la precipitación de los iones Ag⁺ y Pb²⁺ de la disolución:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] \longrightarrow [\text{Br}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,35 \cdot 10^{-13}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 8,28 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Br}^-]^2 \longrightarrow [\text{Br}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,60 \cdot 10^{-6}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

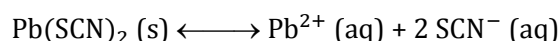
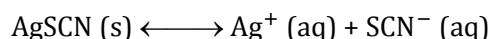
Por tanto, **precipita antes Ag⁺** ya que precisa una menor cantidad de Br⁻.

La concentración de Ag⁺ cuando comienza a precipitar Pb²⁺ es:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Br}^-]} = \frac{2,13 \cdot 10^{-2}}{2,13 \cdot 10^{-2}} = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

▪ Agente precipitante tiocianato

Las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución del AgSCN y del Pb(SCN)₂ spn, respectivamente:



A partir de las constantes K_{ps} se obtiene la concentración de iones SCN^- necesaria para la precipitación de los iones Ag^+ y Pb^{2+} de la disolución:

$$K_{ps} = [Ag^+] [SCN^-] \quad \longrightarrow \quad [SCN^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{2,50 \cdot 10^{-12}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 3,87 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] [SCN^-]^2 \quad \longrightarrow \quad [SCN^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,11 \cdot 10^{-5}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 3,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

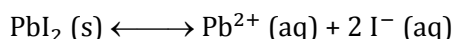
Por tanto, **precipita antes Ag^+** ya que precisa una menor cantidad de SCN^- .

La concentración de Ag^+ cuando comienza a precipitar Pb^{2+} es:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[SCN^-]} = \frac{2,50 \cdot 10^{-12}}{3,80 \cdot 10^{-2}} = 6,58 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

▪ Agente precipitante yoduro

Las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución del AgI y del PbI_2 son, respectivamente:



A partir de las constantes K_{ps} se obtiene la concentración de iones I^- necesaria para la precipitación de los iones Ag^+ y Pb^{2+} de la disolución:

$$K_{ps} = [Ag^+] [I^-] \quad \longrightarrow \quad [I^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{3,20 \cdot 10^{-10}}{6,46 \cdot 10^{-2}} = 4,95 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] [I^-]^2 \quad \longrightarrow \quad [I^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8,49 \cdot 10^{-9}}{1,46 \cdot 10^{-2}}} = 7,63 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Por tanto, **precipita antes Ag^+** ya que precisa una menor cantidad de I^- .

La concentración de Ag^+ cuando comienza a precipitar Pb^{2+} es:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[I^-]} = \frac{3,20 \cdot 10^{-10}}{7,63 \cdot 10^{-4}} = 4,19 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Poniendo los resultados obtenidos en forma de tabla:

<u>Agente precipitante</u>	<u>$[Ag^+] / \text{M}$ cuando comienza a precipitar Pb^{2+}</u>
Bromuro	$2,51 \cdot 10^{-11}$
Tiocianato	$6,58 \cdot 10^{-11}$
Yoduro	$4,19 \cdot 10^{-7}$

El **bromuro** es el **mejor agente separador** ya que, según se ve en la tabla, consigue que cuando comienza a precipitar Pb^{2+} la cantidad de Ag^+ en disolución sea menor.

d) *¿Qué porcentaje de metal precipitado sería imposible separar utilizando como reactivo el yoduro, que es el menos apropiado?*

$$50 \text{ mL disolución} \frac{4,19 \cdot 10^{-7} \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL disolución}} \frac{107,9 \text{ mg Ag}^+}{1 \text{ mmol Ag}^+} \frac{1 \text{ g Ag}^+}{10^3 \text{ mg Ag}^+} = 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ g Ag}^+$$

$$\% \text{ pérdidas Ag}^+ = \frac{2,26 \cdot 10^{-6} \text{ g Ag}^+ \text{ (disolución)}}{0,3482 \text{ g Ag}^+ \text{ (muestra)}} 100 = \mathbf{6,5 \cdot 10^{-4}}$$

(O.Q.N. Burgos 1998)

11. Las reacciones de combustión son aquellas en las que se produce la oxidación de una sustancia, por reacción de ésta con oxígeno molecular acompañada de gran desprendimiento de calor y a veces de llama, lo que justifica su nombre.

Para medir los calores de combustión se emplea la bomba calorimétrica que es un recipiente de paredes metálicas resistentes, que se puede cerrar herméticamente, y donde se introduce una muestra de masa conocida de la sustancia, mezclada con oxígeno a una presión de varias atmósferas, después de eliminar el aire, para garantizar la total combustión de la muestra. La bomba va instalada en un calorímetro de agua, perfectamente termostatzado, y la combustión se inicia mediante ignición con un conductor eléctrico en cortocircuito. El calor desprendido se mide por la elevación de la temperatura del agua del calorímetro, tras realizar los ajustes necesarios para relacionar esta variación de temperatura con el calor desprendido en el proceso. Se queman en una bomba calorimétrica 0,2840 g de acetona líquida. La capacidad calorífica total de la bomba es de $2817 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Durante el experimento se observa una elevación de la temperatura desde $18,57$ a $20,26^\circ\text{C}$.

a) Calcular el calor de combustión en la bomba calorimétrica expresado en J/g de sustancia.

La bomba se comporta como un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{absorbido}} + Q_{\text{cedido}} = 0$$

$$Q_{\text{cedido}} = -Q_{\text{absorbido}} = -Q_c = k \Delta T$$

donde k es la capacidad calorífica total de la bomba.

$$Q_c = -2817 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} (20,26 - 18,57) \text{ K} = -4761 \text{ J}$$

Relacionando el calor con la masa de acetona quemada:

$$Q_c = \frac{-4761 \text{ J}}{0,2840 \text{ g}} = -16763 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

Puesto que la bomba calorimétrica, dentro de la cual se produce la combustión, es un recipiente de paredes rígidas,

b) ¿qué propiedad termodinámica se mide directamente a partir del calor de combustión?

En una bomba calorimétrica se mide el **calor desprendido a V constante**, que es **igual a la variación de energía interna**, $Q_V = \Delta E$.

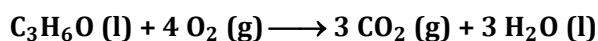
c) Calcular la variación de energía interna por mol de acetona. (Justificar el signo, + ó -, que corresponde a esta variación).

El signo (-) correspondiente a la variación de energía interna quiere decir que se trata de un proceso exotérmico en el que se desprende calor.

$$\Delta E_c = \frac{-16763 \text{ J}}{\text{g C}_3\text{H}_6\text{O}} \frac{58 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -972,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

d) Escribir la reacción que ocurre en el interior de la bomba calorimétrica, indicando el estado físico de reactivos y productos a $293,41 \text{ K}$.

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la acetona es:



e) ¿Hay variación de presión en el interior de la bomba calorimétrica? ¿Por qué?

En la **combustión de 1 mol de acetona** se produce un **descenso de presión** en el **interior de la bomba** ya que se pasa de 4 moles de gas (O_2) a 3 moles de gas (CO_2).

La relación que existe entre los calores de reacción a volumen y a presión constantes se puede establecer si se parte de la propia definición de entalpía como función transformada de Legendre respecto a la energía interna, que una vez integrada entre el estado inicial y el final de la reacción, resulta:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV)$$

Despreciando el volumen ocupado por las sustancias líquidas presentes en el sistema y admitiendo comportamiento ideal para las gaseosas:

f) Calcular la entalpía molar de la reacción de combustión, $\Delta_c H$ para $T = 293,41 \text{ K}$.

La ecuación de Kirchoff permite el cálculo de la entalpía de reacción a T_2 si se conoce a T_1 y se dispone de datos de la capacidad calorífica de reactivos y productos en función de la temperatura, que en este caso son de la forma $C_p^o = a + bT + c \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ver tabla de datos).

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int \Delta_r C_p^o dT \quad \text{donde} \quad \Delta_r C_{p,i}^o = \sum \nu_i C_{p,i}^o (\text{productos}) - \sum \nu_i C_{p,i}^o (\text{reactivos})$$

siendo ν_i los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

Aplicando la ecuación dada:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV) = \Delta_r U + \Delta nRT$$

Sustituyendo:

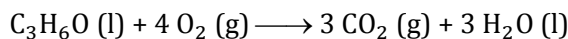
$$\Delta_r H = -972,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (3 - 4) (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 293,41 \text{ K} = -974,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

g) Calcular la expresión de $\Delta_r C_p^o$, para esta reacción.

Datos: Constantes a, b, c de la función $C_p^o = a + bT + cT^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sustancias	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$
$O_2 (g)$	29,96	4,18	-1,67
$CO_2 (g)$	44,23	8,79	-8,62
$H_2O (l)$	74,48	-	-
$CH_3-CO-CH_3 (l)$	99,32	-	-

Teniendo en cuenta la reacción de combustión:



Los valores de $\nu_i C_p^o$ para cada componente son:

$$3 C_{p(CO_2)}^o = 3 (44,23 + 8,79 \cdot 10^{-3} T - 8,62 \cdot 10^{-5} T^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$3 C_{p(H_2O)}^o = 3 (74,48) = 233,44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$4 C_{p(O_2)}^o = 3 (29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p(C_3H_6O)}^o = 99,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación dada:

$$\Delta_r C_{p,i}^0 = \sum \nu_i C_{p,i}^0 (\text{productos}) - \sum \nu_i C_{p,i}^0 (\text{reactivos})$$

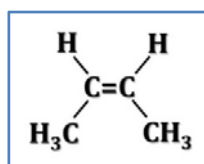
Se obtiene

$$\Delta_r C_{p,i}^0 = 136,97 + 9,65 \cdot 10^{-3} T - 1,92 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

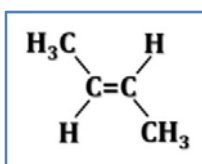
(O.Q.N. Burgos 1998)

12. La reacción del alqueno terminal **A** (C_4H_8) con ácido bromhídrico concentrado conduce a la adición de HBr al doble enlace generando un compuesto **B**, que presenta un grupo terc-butilo en su estructura. La reacción de **B** con cianuro potásico en medio ácido diluido produce el nitrilo **C** (C_5H_9N), a partir del cual se puede obtener el ácido 2,2-dimetilpropanoico **D** ($C_5H_{10}O_2$).

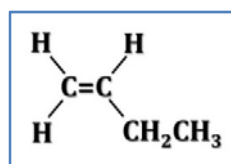
a) Escribir las fórmulas y dar el nombre sistemático de todos los posibles isómeros estructurales y geométricos de **A**.



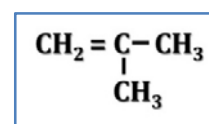
cis-2-buteno



trans-2-buteno



1-buteno



metilpropeno

b) Calcular la fórmula empírica de **B** sabiendo que contiene 35,04% de carbono, 6,57 % de hidrógeno y 58,39 % de bromo.

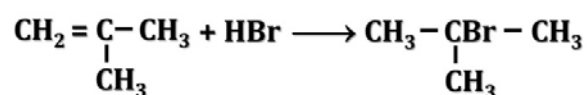
Para calcular la fórmula empírica se calcula el número de moles de átomos de todos los elementos. Tomando como base de cálculo 100 g de B y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left. \begin{array}{l} 35,04 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 2,92 \text{ mol C} \\ 6,57 \text{ g H} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 6,57 \text{ mol H} \\ 58,39 \text{ g Br} \frac{1 \text{ mol Br}}{79,9 \text{ g Br}} = 0,73 \text{ mol Br} \end{array} \right\} \text{dividiendo por } 0,73 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{2,92 \text{ mol C}}{0,73 \text{ mol Br}} = 4 \frac{\text{mol C}}{\text{mol Br}} \\ \frac{4,58 \text{ mol H}}{0,73 \text{ mol Br}} = 9 \frac{\text{mol H}}{\text{mol Br}} \end{array} \right.$$

La fórmula empírica del **compuesto B** es C_4H_9Br .

c) Dibujar las estructuras de **A**, **B**, **C** y **D**.

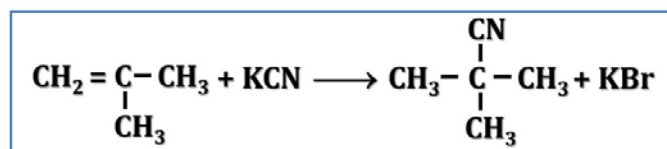
Si en la reacción entre el hidrocarburo **A** y el HBr se forma **B** que contiene el grupo t-butilo, necesariamente, **A** ha de ser el metilpropeno. De acuerdo con la regla de *Markovnikov*, que dice que el átomo de H es adicionado por el átomo de C más hidrogenado, por lo que el compuesto **B** es el 2-bromo-2-metilpropano:



Compuesto A

Compuesto B

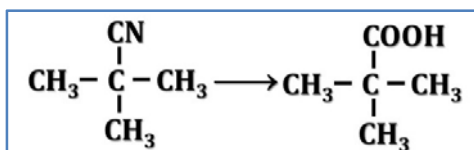
Los nitrilos se obtienen por reacción entre halogenuros de alquilo y cianuro de potasio:



Compuesto B

Compuesto C

A partir del 2,2-dimetilpropanonitrilo se obtiene el ácido 2,2-dimetilpropanoico:



Compuesto C

Compuesto D

Un estudiante que llevó a cabo la anterior secuencia de reacciones comenzando con 5,6 litros de **A**, medidos en condiciones normales de presión y temperatura, obtuvo 8,5 g de **D**.

d) Calcular el rendimiento global del proceso.

Para obtener el rendimiento del proceso es necesario calcular previamente la cantidad teórica de compuesto **D** que debería haber sido obtenida:

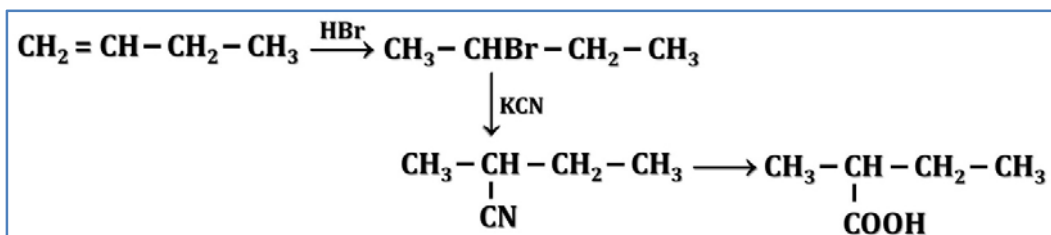
$$5,6 \text{ L C}_4\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_8}{22,4 \text{ L C}_4\text{H}_8} \frac{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_8} \frac{102 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2}{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2} = 25,5 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$$

$$\eta = \frac{8,5 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ (real)}}{25,5 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ (teórico)}} \cdot 100 = 33,3\%$$

Usando una serie similar de reacciones es posible obtener el ácido 2-metilbutanoico **E** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$).

e) Dar la estructura de los hidrocarburos de partida que podrían ser utilizados para producir el ácido **E**.

Partiendo del 1-buteno y siguiendo el mismo esquema de reacciones:

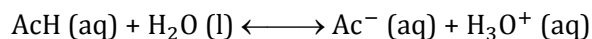


13. Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

a) Una disolución acuosa de ácido acético de concentración 0,2 M.

(Dato. K_a ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$)

El ácido acético (CH_3COOH), abreviadamente AcH, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{y} \quad [\text{AcH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de AcH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Cuando se dé la circunstancia de que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

Se obtiene

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,9 \cdot 10^{-3}) = 2,72$$

b) Una disolución preparada disolviendo 8,2 g de acetato sódico en agua destilada hasta obtener 500 mL de disolución.

El acetato de sodio, NaCH_3COO , abreviadamente NaAc, se disuelve en agua:



La concentración de esta disolución es:

$$c = \frac{8,2 \text{ g NaAc}}{0,5 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaAc}}{82 \text{ g NaAc}} = 0,2 \text{ M}$$

El ion Na^+ no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion Ac^- se hidroliza produciendo iones OH^- según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] = x \quad [\text{Ac}^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del cianuro se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_b(\text{Ac}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HAc})} \longrightarrow K_b(\text{Ac}^-) = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,06 \cdot 10^{-5}) = 4,97 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,97 = \mathbf{9,03}$$

Una disolución formada por un ácido débil cualquiera (HA) y una sal del ácido con una base fuerte (NaA), se denomina disolución amortiguadora de pH y tiene la propiedad característica de manifestar pequeñas variaciones de pH por efecto de la dilución o de la adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. El pH de este tipo de disoluciones se calcula a partir de la fórmula:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{sal}]/[\text{ácido}]$$

Siendo K_a la constante de acidez del ácido HA.

c) Calcule el pH de una disolución obtenida al mezclar 500 mL de la disolución del apartado a) con los 500 mL de la disolución del apartado b)

Al mezclar las disoluciones de los apartados a) y b) se obtiene una disolución amortiguadora en la que las concentraciones de sal y ácido son, suponiendo volúmenes aditivos:

$$[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = \frac{500 \text{ mL NaAc } 0,2 \text{ M}}{(500+500) \text{ mL}} = \frac{0,2 \text{ mol NaAc}}{10^3 \text{ mL NaAc } 0,2 \text{ M}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

El $\text{p}K_a$ del HAc es:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

Aplicando la ecuación del enunciado se obtiene:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,1}{0,1} = \mathbf{4,74}$$

La adición de un ácido fuerte (por ejemplo HCl), en cantidad moderada, a esta disolución, provoca la reacción:



Es decir, aumenta un poco la concentración del ácido débil, y disminuye la concentración de la sal.

La adición de una base fuerte (por ejemplo NaOH), en cantidad moderada, provoca la reacción:



Que aumenta un poco la concentración de la sal y disminuye en otro tanto la del ácido débil.

d) Calcule el pH de:

d1) Una disolución preparada al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1 M a la disolución del apartado c).

10 mL de HCl 1 M proporcionan:

$$10 \text{ mL HCl } 1 \text{ M} \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}} = 10 \text{ mmol HCl}$$

Según el equilibrio propuesto en el apartado a) el HCl añadido reacciona con los iones Ac^- formando AcH :

$$10 \text{ mmol HCl} \frac{1 \text{ mmol HAc}}{1 \text{ mmol HCl}} = 10 \text{ mmol HAc}$$

$$10 \text{ mmol HCl} \frac{1 \text{ mmol NaAc}}{1 \text{ mmol HCl}} = 10 \text{ mmol NaAc}$$

Suponiendo volúmenes aditivos, las nuevas concentraciones al recuperarse el equilibrio son:

$$[\text{HAc}] = \frac{1 \text{ L HAc } 1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mol HAc}}{1 \text{ L HAc } 0,1 \text{ M}} + 10 \text{ mmol HAc} \frac{1 \text{ mol HAc}}{10^3 \text{ mmol HAc}}}{1 \text{ L} + 10 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}} = 0,1089 \text{ M}$$

$$[\text{NaAc}] = \frac{1 \text{ L NaAc } 1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mol NaAc}}{1 \text{ L NaAc } 0,1 \text{ M}} - 10 \text{ mmol NaAc} \frac{1 \text{ mol NaAc}}{10^3 \text{ mmol NaAc}}}{1 \text{ L} + 10 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}} = 0,0891 \text{ M}$$

Aplicando la ecuación del enunciado se obtiene:

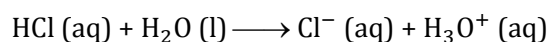
$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,0891}{0,1089} = \mathbf{4,65}$$

d2) Una disolución obtenida al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1 M a un litro de agua destilada.

Al añadir 10 mL de HCl 1 M a 1 L de agua destilada se obtiene una disolución de HCl cuya concentración, suponiendo volúmenes aditivos, es:

$$[\text{HCl}] = \frac{10 \text{ mL HCl } 1 \text{ M} \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mmol HCl}}}{1 \text{ L} + 10 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Como el HCl es un ácido fuerte se encuentra totalmente dissociado en iones:



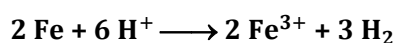
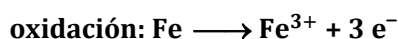
Por tanto, $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ M} \longrightarrow \text{pH} = -\log(9,9 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,004}$

(O.Q.N. Almería 1999)

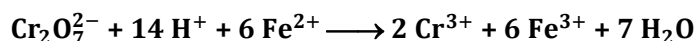
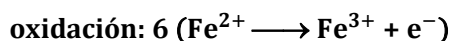
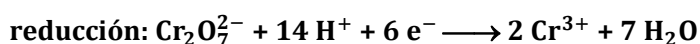
14. El contenido en hierro de una muestra determinada, se puede conocer mediante una valoración de oxidación-reducción. Para ello, en primer lugar, se disuelve la muestra en un ácido fuerte, reduciendo después todo el hierro (III) a ión ferroso, utilizando un reductor adecuado. Esta disolución, se valora utilizando como reactivo un oxidante, por ejemplo dicromato potásico (disolución patrón) que vuelve a pasar todo el ion ferroso a férrico, añadiendo un indicador que nos avise de la finalización de la valoración.

a) Exprese las semirreacciones de estos procesos, indicando la oxidación y la reducción, así como la reacción iónica de la valoración.

En la disolución del Fe en ácido las semirreacciones son:



Reducido el Fe^{3+} a Fe^{2+} , a continuación, se hace reaccionar este con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de acuerdo con la reacción:



b) Se prepara una disolución patrón que contiene 4,90 g de dicromato potásico en un litro de disolución acuosa, con el fin de llevar a cabo una dicromatometría en medio ácido. Una muestra de mineral de hierro que pesaba exactamente 500 mg se disolvió en medio ácido fuerte y posteriormente se trató con un reductor de Jones para reducir el hierro (III) a ion ferroso. La disolución resultante se valoró exactamente con 35,0 mL de la disolución patrón de dicromato potásico en presencia de un indicador adecuado. Exprese el resultado del análisis, en porcentaje de hierro en la muestra.

La masa de Fe contenida en la muestra es:

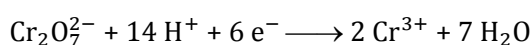
$$35 \text{ mL} \frac{4,9 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{10^3 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{294 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{6 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{55,8 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 0,196 \text{ g Fe}^{2+}$$

El porcentaje de hierro que contiene el mineral es:

$$\frac{0,196 \text{ g Fe}}{0,5 \text{ g muestra}} 100 = \mathbf{39,2\% \text{ Fe}}$$

c) Sabiendo que el potencial de reducción del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ es 1,33 V, deducir la fórmula que determina como afecta el pH en medio ácido al potencial redox de Nernst del sistema dicromato/ion crómico.

La semirreacción de reducción del dicromato:



Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Considerando que se trata del estado tipo o de referencia:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1 \text{ M}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^{14}} \longrightarrow E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \mathbf{1,33 - 0,138 \text{ pH}}$$

d) ¿En cuanto varía el potencial del sistema dicromato/ion crómico, al aumentar el pH en una unidad?

El potencial (E_1) para un pH determinado es:

$$E_1 = 1,33 - 0,138 \text{ pH}$$

El potencial (E_2) para un pH = (pH + 1) es:

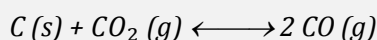
$$E_2 = 1,33 - 0,138 (\text{pH} + 1)$$

La variación del potencial ΔE es:

$$\Delta E = [1,33 - 0,138 (\text{pH} + 1)] - [1,33 - 0,138 \text{ pH}] \longrightarrow \mathbf{\Delta E = -0,138 \text{ V}}$$

(O.Q.N. Almería 1999)

15. En un matraz de un litro de capacidad, se introducen 4,4 g de CO_2 y 0,6 g de C (s) a 1000°C . La reacción que tiene lugar es:



Cuando el sistema reaccionante alcanza el equilibrio, la presión en el interior del matraz es de 13,9 atm.

a) Con los datos anteriores, calcule el valor de la constante de equilibrio, ΔG° de la reacción a 1000°C y los gramos de C (s) , $\text{CO}_2 (\text{g})$ y CO (g) que hay contenidos en el matraz.

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$0,6 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,05 \text{ mol C} \quad 4,4 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,10 \text{ mol CO}_2$$

Para obtener el valor de ΔG° es necesario calcular previamente el valor de la constante K_p . Construyendo la tabla de moles correspondiente:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,05	0,10	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,05 - x$	$0,10 - x$	2x
$n_t = (0,10 - x) + 2x = 0,10 + x$			

Considerando comportamiento ideal se obtiene el número de moles transformados en el equilibrio:

$$13,9 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L} = (0,10+x) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K}$$

Se obtiene, $x = 3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}} = \frac{2 (3,32 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 6,93 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(0,10 - 3,32 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 6,97 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(6,93)^2}{6,97} = 6,9$$

La relación entre K_p y $\Delta_r G^\circ$ viene dada por la expresión

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\Delta_r G^\circ = (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K} \cdot \ln (6,9) = 20,4 \text{ kJ}$$

La composición del equilibrio es:

$$0,6 \text{ g C} - \left(3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = \mathbf{0,202 \text{ g C}}$$

$$4,4 \text{ g CO}_2 - \left(3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = \mathbf{2,939 \text{ mol CO}_2}$$

$$2 (3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}) \frac{28 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = \mathbf{1,859 \text{ g CO}}$$

La suma de estas masas coincide con la suma de las masas de las sustancias introducidas inicialmente en el reactor.

b) ¿Qué cantidad de CO_2 tendría que haber introducido en el matraz para que en el equilibrio sólo queden trazas de carbono, (10^{-5} g)?

Previamente, es necesario obtener el valor de la constante K_c .

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{V \cdot n_{\text{CO}_2}} = \frac{4x^2}{V(n-x)}$$

Sustituyendo:

$$K_c = \frac{4 (3,32 \cdot 10^{-2})^2}{1 (0,10 - 3,32 \cdot 10^{-2})} = \mathbf{6,6 \cdot 10^{-2}}$$

Si al alcanzarse el equilibrio sólo deben quedar 10^{-5} g de C:

$$0,6 \text{ g C} - \left(x \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = 10^{-5} \text{ g C} \quad \longrightarrow \quad x \approx 0,05 \text{ mol C}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el valor de n que es la cantidad inicial de CO_2 que se debería haber introducido en el matraz

$$\frac{4 (0,05)^2}{1 (n - 0,05)} = 6,6 \cdot 10^{-2} \quad \longrightarrow \quad n = 0,202 \text{ mol CO}_2$$

$$0,202 \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{8,9 \text{ g CO}_2}$$

c) Cuando se alcanza el equilibrio en el apartado a), ¿qué cantidad de CO tendría que introducirse en el matraz para que queden 0,36 g de carbono en equilibrio?

Al alcanzarse el equilibrio del apartado a) las cantidades presentes son:

	C	CO_2	CO
n_{formado}	$0,05 - x$	$0,10 - x$	$2x$
	$x = 3,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$		
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$6,64 \cdot 10^{-2}$

Al añadir CO, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda de tal manera que la nueva cantidad de C en el equilibrio sea 0,36 g.

Sea n la cantidad, en moles, de CO que se añade al sistema en equilibrio. La nueva tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n_{inicial}	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$6,64 \cdot 10^{-2} + n$
$n_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,68 \cdot 10^{-2} + x$	$6,68 \cdot 10^{-2} + x$	$(6,64 \cdot 10^{-2} + n) - 2x$

El número de moles de C en el equilibrio es:

$$0,36 \text{ g C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol C}$$

Permite calcular el número de moles transformados:

$$(1,68 \cdot 10^{-2} + x) \text{ mol C} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol C} \quad \longrightarrow \quad x = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol C}$$

	C	CO ₂	CO
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$(4,00 \cdot 10^{-2} + n)$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$\frac{(4,00 \cdot 10^{-2} + n)^2}{1 (8,00 \cdot 10^{-2})} = 6,6 \cdot 10^{-2} \quad \longrightarrow \quad n = 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}$$

$$3,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO} \frac{28 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = \mathbf{0,911 \text{ g CO}}$$

d) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado a) aumentamos al doble el volumen del matraz, ¿cuál será la presión total de equilibrio y la composición en las nuevas condiciones?

El principio de *Le Châtelier* dice: "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Según la ley de *Boyle*, al duplicar el volumen del matraz a temperatura constante, la presión se hace la mitad. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza hacia la formación de CO, donde hay más moles de gas, de tal manera que se recupere la presión.

La nueva tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n_{inicial}	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$6,64 \cdot 10^{-2}$
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,68 \cdot 10^{-2} - x$	$6,68 \cdot 10^{-2} - x$	$6,64 \cdot 10^{-2} + 2x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$\frac{(6,64 \cdot 10^{-2} + 2x)^2}{2(6,68 \cdot 10^{-2} - x)} = 6,6 \cdot 10^{-2} \quad \longrightarrow \quad x = 0,01 \text{ mol CO}$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

	CO ₂	CO
n _{equilibrio}	5,68 · 10 ⁻²	8,64 · 10 ⁻²
n _{total}	0,1432	

Considerando comportamiento ideal la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$P_{\text{total}} = \frac{0,1432 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K}}{2 \text{ L}} = \mathbf{7,5 \text{ atm}}$$

e) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado a), se introducen 4 g de He (gas inerte) y 2 g de C (s), ¿cuál será la nueva composición de equilibrio y la presión total?

El efecto sobre el equilibrio:

- Al añadir 2 g C, **no se ejerce ningún efecto sobre el equilibrio**, ya que como se observa en la expresión de la constante de equilibrio, el C no interviene en la misma.
- Al añadir 4 g de He (sustancia inerte) a volumen y temperatura constantes, sólo **augmenta la presión del sistema** en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso.

Considerando comportamiento ideal la presión que ejerce el He es:

$$P_{\text{He}} = \frac{4 \text{ g He} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1000+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol He}}{4 \text{ g He}} = 104,39 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión de la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{He}} = (6,93 + 6,97 + 104,39) \text{ atm} = \mathbf{118,3 \text{ atm}}$$

16. M. Faraday en 1825, al realizar la destilación fraccionada de un subproducto obtenido en la fabricación de gas de alumbrado a partir de aceite de ballena, obtuvo un hidrocarburo, que es una de las sustancias más importantes de la industria química orgánica. Actualmente, se obtiene, en primer lugar, a partir de petróleo y, en menor proporción a partir del alquitrán de hulla. Este compuesto se utiliza en la producción de polímeros y otras sustancias orgánicas.

Responda a los siguientes apartados:

a) La combustión de 1,482 g de este hidrocarburo produjo 1,026 g de agua y un gas que al ser absorbido en una disolución de hidróxido cálcico, se formaron 11,400 g de carbonato cálcico. Por otra parte, se determinó su masa molecular mediante el método de Dumas. Llevado a cabo el procedimiento operatorio, se obtuvo que 0,620 g del hidrocarburo en estado de vapor contenido en un matraz de 246,3 mL de capacidad, ejercieron una presión de 748 mmHg, a la temperatura de 100°C. Determine la fórmula molecular del compuesto.

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del hidrocarburo X a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{0,620 \text{ g} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}}{748 \text{ mmHg} \cdot 246,3 \text{ mL}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

▪ El H contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de H₂O:

$$\frac{1,026 \text{ g H}_2\text{O}}{1,482 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{78 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El C contenido en el hidrocarburo X se transforma en CO₂ en la combustión y por reacción posterior con Ca(OH)₂ produce CaCO₃.

$$\frac{11,400 \text{ g CaCO}_3}{1,482 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \frac{78 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera del hidrocarburo es **C₆H₆**.

La destilación del alquitrán de hulla produce cinco fracciones: 1) "Petróleo ligero" formado por una mezcla de benceno y tolueno (metilbenceno); 2) "Aceite intermedio" (fenol, cresoles y naftaleno); 3) "Aceite pesado" (cresoles impuros y fenoles); 4) "Aceite verde" (antraceno y fenantreno); y 5) "Brea".

b) Se toma una muestra de "Petróleo ligero" y se lleva a un recipiente cerrado, a 20°C de temperatura. Alcanzado el equilibrio entre la mezcla líquida y su vapor, se analiza el líquido e indica un contenido en benceno del 86,5% (en peso). Calcule la fracción molar del benceno en la mezcla vapor a dicha temperatura.

Considere al sistema benceno-tolueno como una mezcla ideal.

Datos (20°C): $p_{\text{benceno}}^{\circ} = 75 \text{ mmHg}$; $p_{\text{tolueno}}^{\circ} = 22 \text{ mmHg}$.

Previamente, se calcula la fracción molar de la mezcla líquida:

$$x_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{86,5 \text{ g C}_6\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}}{86,5 \text{ g C}_6\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6} + 13,5 \text{ g C}_7\text{H}_8 \frac{1 \text{ mol C}_7\text{H}_8}{92 \text{ g C}_7\text{H}_8}} = 0,883$$

$$x_{\text{C}_7\text{H}_8} = 1 - 0,883 = 0,117$$

Si se considera que la mezcla líquida es ideal, se cumple la ley de Raoult:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i$$

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 75 \text{ mmHg} (0,833) = 66,225 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{C}_7\text{H}_8} = 22 \text{ mmHg} (0,117) = 2,574 \text{ mmHg}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total que ejerce la fase vapor es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{C}_6\text{H}_6} + p_{\text{C}_7\text{H}_8} = 66,225 + 2,574 = 68,799 \text{ mmHg}$$

Como en la mezcla gaseosa se cumple la ley de Dalton:

$$p_i = p \cdot y_i$$

de donde se obtiene la composición de la fase vapor:

$$y_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p} = \frac{66,225 \text{ mmHg}}{68,799 \text{ mmHg}} = \mathbf{0,963}$$

La estructura de rayos X de los cristales de benceno sólido pone de manifiesto que la molécula es hexagonal plana, con longitud de enlace C-C de 140 pm, intermedia entre el enlace sencillo (154 pm) y doble (133 pm).

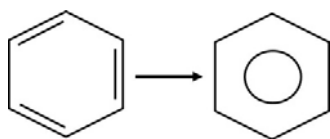
c) A partir de los siguientes datos de entalpías de hidrogenación, calcule la energía de resonancia de la molécula de benceno:

c1) La hidrogenación es el proceso de adición de H a un doble enlace. La entalpía de hidrogenación del doble enlace en el ciclohexeno es de -118,8 kJ/mol y el de un doble enlace en el 1,3-ciclohexadieno es -110,9 kJ/mol.

c2) El valor de la entalpía de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno (de uno de sus tres dobles enlaces) puede ser estimado por extrapolación de los dos valores de las entalpías de hidrogenación anteriores.

c3) La entalpía de la hidrogenación experimental del benceno a ciclohexano es de -206,3 kJ/mol.

La entalpía de resonancia del benceno:



Ciclohexatrieno \rightarrow Benceno

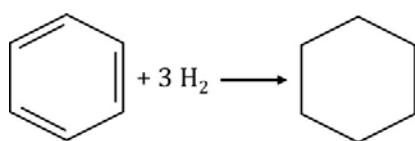
$\Delta H = ?$

La determinación de la entalpía de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno se hace por extrapolación entre las entalpías de hidrogenación del ciclohexeno y del ciclohexadieno. Suponiendo una variación lineal en las entalpías de hidrogenación:

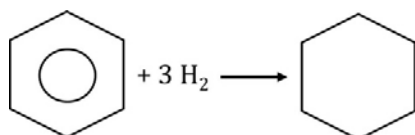
$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexeno}} \rightarrow -118,8 = E_{\text{C}=\text{C}} + b \\ \Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexadieno}} \rightarrow 2(-110,9) = 2 E_{\text{C}=\text{C}} + b \end{array} \right\} \longrightarrow \begin{cases} E_{\text{C}=\text{C}} = -103 \text{ kJ/mol} \\ b = -15,8 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

$$\Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexatrieno}} = 3 E_{\text{C}=\text{C}} + b = 3(-103) - 15,8 = -342,8 \text{ kJ/mol}$$

Dados los siguientes datos de entalpías de hidrogenación:



Ciclohexatrieno \longrightarrow Ciclohexano $\Delta H_1 = -324,8 \text{ kJ/mol}$



Benceno \longrightarrow Ciclohexano $\Delta H_2 = -206,3 \text{ kJ/mol}$

La entalpía de la reacción problema es:

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 \longrightarrow \Delta H = (-324,8 \text{ kJ/mol}) - (-206,3 \text{ kJ/mol}) = \mathbf{-118,5 \text{ kJ/mol}}$$

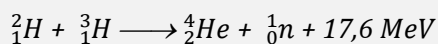
(O.Q.N. Almería 1999)

17. Las reacciones de fusión nuclear consisten en la combinación de dos núcleos para formar otro núcleo con una masa mayor. Muchas reacciones de fusión liberan grandes cantidades de energía. Estas reacciones son diferentes a las de fisión nuclear utilizadas en las centrales nucleares actuales en las cuales el proceso es el contrario, es decir, un núcleo se rompe para dar varios núcleos más pequeños, aunque tienen en común con las anteriores que en algunos casos la cantidad de energía liberada también es muy alta.

Si se consiguiera controlar el proceso de fusión, se produciría un avance científico y tecnológico gigantesco, ya que los reactores de fusión nuclear prometen energía virtualmente ilimitada para el futuro. La razón está en que el combustible, es decir, los isótopos del hidrógeno, existen en una cantidad prácticamente ilimitada en la Tierra.

Las investigaciones llevan desarrollándose más de 40 años pero hasta el momento, desgraciadamente, el éxito no ha sido el deseado.

Entre las reacciones utilizadas, una de las más prometedoras como posible fuente de energía es la que hace reaccionar un átomo de deuterio y otro de tritio para dar un átomo de helio y un neutrón:



Si fuésemos capaces de aprovechar toda la energía liberada en esta reacción, un sólo kg de combustible sería suficiente para proveer de energía eléctrica a todos los hogares de la Región de Murcia durante algo más de un mes (*).

(*) Estimación aproximada tomando 1.100.000 habitantes y 300.000 hogares, cada uno con un consumo medio de 300 kW·h al mes.

Datos: $E = -13,6 Z^2/n^2$ (eV), donde E representa la energía del electrón, Z es el número atómico y n el nivel energético correspondiente.

Suponiendo que fuese aplicable el modelo atómico de Bohr para la descripción de todos los electrones implicados, determine:

a) La diferencia entre el momento angular del electrón de los isótopos de hidrógeno y el de los electrones del átomo de helio.

Según el 1^{er} postulado de Bohr:

$$L = m v r = n \frac{h}{2\pi}$$

En todas las especies $n = 1$, en cualquier caso se cumple que para el momento angular, L :

$$\Delta L = L_{\text{He}} - L_{\text{H}} = \frac{h}{2\pi} - \frac{h}{2\pi} = 0$$

b) De toda la energía desprendida, ¿cuál es el porcentaje debido a la energía electrónica?

Aplicando el modelo de Bohr la energía para cada electrón de los componentes de la reacción es:

$$E_{\text{He}} = -13,6 \frac{Z_{\text{He}}^2}{n^2} = -13,6 \frac{2^2}{1^2} = -54,4 \text{ eV}$$

$$E_{\text{H}} = -13,6 \frac{Z_{\text{H}}^2}{n^2} = -13,6 \frac{1^2}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$$

La variación de energía electrónica del proceso de fusión es:

$$\Delta E_{\text{electrónica}} = E_{\text{He}} - E_{\text{H}}$$

$$\Delta E_{\text{electrónica}} = 2(-54,4 \text{ eV}) - 2(-54,4 \text{ eV}) = -81,6 \text{ eV}$$

La energía desprendida en el proceso de fusión es:

$$E_{\text{fusión}} = -17,6 \cdot 10^6 \text{ eV}$$

La relación entre ambas es:

$$\frac{\Delta E_{\text{electrónica}}}{E_{\text{fusión}}} = \frac{-81,6 \text{ eV}}{-17,6 \cdot 10^6 \text{ eV}} = 4,6 \cdot 10^{-4} \%$$

c) ¿Qué relación existe entre la velocidad de los electrones en el helio y la que poseen el electrón del deuterio y del tritio? Calcule cuantitativamente dicha relación.

En el modelo de *Bohr* la velocidad del electrón se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{m v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} \\ m v r = n \frac{h}{2\pi} \end{array} \right\} \longrightarrow v = \frac{Z e^2}{2 h \epsilon_0 n}$$

No existe diferencia entre las velocidades de los electrones de cualquiera de los isótopos del H. La relación entre dichas velocidades en los dos átomos viene dada por:

$$\frac{v_{\text{He}}}{v_{\text{H}}} = \frac{\frac{Z_{\text{He}} e^2}{2 h \epsilon_0 n}}{\frac{Z_{\text{H}} e^2}{2 h \epsilon_0 n}} \longrightarrow \frac{v_{\text{He}}}{v_{\text{H}}} = \frac{Z_{\text{He}}}{Z_{\text{H}}} = 2$$

d) ¿Qué relación existe entre el radio de la órbita de los electrones en los átomos de helio, deuterio y tritio?

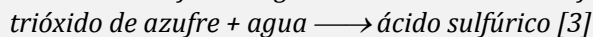
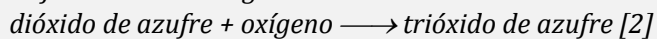
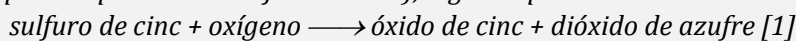
Sustituyendo el valor obtenido para v en el apartado anterior en la expresión del primer postulado de *Bohr* se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} v = \frac{Z e^2}{2 h \epsilon_0 n} \\ m v r = n \frac{h}{2\pi} \end{array} \right\} \longrightarrow r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{Z \pi m e^2}$$

No existe diferencia entre los radios de cualquiera de los isótopos del H, ya que todos poseen idéntico valor de Z . La relación entre los radios de las órbitas en el átomo de He y el de H viene dado por:

$$\frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{H}}} = \frac{\frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{Z_{\text{He}} \pi m e^2}}{\frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{Z_{\text{H}} \pi m e^2}} \longrightarrow \frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{H}}} = \frac{Z_{\text{H}}}{Z_{\text{He}}} = \frac{1}{2}$$

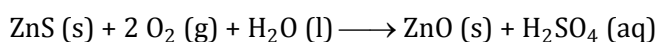
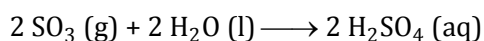
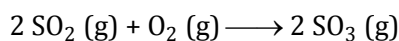
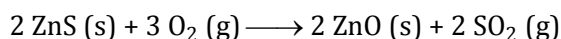
18. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de cinc), según el proceso:



¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53 % de sulfuro de cinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M?

Densidad del ácido sulfúrico: $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso y la reacción global son:



El número de moles de H_2SO_4 que contiene la disolución ácida es:

$$200 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \frac{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}$$

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 529,4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS:

$$529,4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ mol ZnS}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \frac{97,4 \text{ g ZnS}}{1 \text{ mol ZnS}} \frac{1 \text{ kg ZnS}}{10^3 \text{ g ZnS}} = 51,6 \text{ kg ZnS}$$

Relacionando con ZnS blenda del 53% de riqueza:

$$51,6 \text{ kg ZnS} \frac{100 \text{ kg blenda}}{53 \text{ kg ZnS}} = \mathbf{97,3 \text{ kg blenda}}$$

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20°C y 3 atm?

Relacionando ZnS con O_2 :

$$51,6 \text{ kg ZnS} \frac{10^3 \text{ g ZnS}}{1 \text{ kg ZnS}} \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \frac{3 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol ZnS}} = 794,7 \text{ mol O}_2$$

El volumen de gas consumido, considerando comportamiento ideal, es:

$$V = \frac{794,7 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (20+273) \text{ K}}{3 \text{ atm}} = \mathbf{6364 \text{ L O}_2}$$

c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?

Tomando como base de cálculo 1 L de disolución:

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot 100 = \mathbf{25,9\%}$$

La cantidad de H₂O contenida en 1 L de disolución es:

$$1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 1190 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}$$

$$3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 308,7 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$1190 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} - 308,7 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 881,3 \text{ g H}_2\text{O}$$

La cantidad de H₂O contenida en 1 L de disolución es:

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{881,3 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = \mathbf{3,57 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

d) En la reacción [2] se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.

La ecuación general de velocidad para la reacción [2] viene dada por la expresión:

$$r = k [\text{SO}_2]^a [\text{O}_2]^b$$

llamando $x = [\text{SO}_2]$ e $y = [\text{O}_2]$ se pueden escribir las ecuaciones de los diferentes experimentos:

$$r_1 \rightarrow r = k x^a y^b \quad r_2 \rightarrow 8r = k (2x)^a y^b \quad r_3 \rightarrow 3r = k x^a (3y)^b$$

Relacionando los experimentos 1 y 2 se obtiene:

$$\frac{r_2}{r_1} \rightarrow \frac{8r}{r} = \frac{k (2x)^a y^b}{k x^a y^b} \quad \text{se obtiene} \quad 2^3 = 2^a \rightarrow \mathbf{a = 3}$$

Relacionando los experimentos 1 y 3 se obtiene:

$$\frac{r_3}{r_1} \rightarrow \frac{3r}{r} = \frac{k x^a (3y)^b}{k x^a y^b} \quad \text{se obtiene} \quad 3^1 = 3^b \rightarrow \mathbf{b = 1}$$

El **orden total** de la reacción es:

$$a + b = 3 + 1 = \mathbf{4}$$

e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción [2] son 0,55 a 600 K y 1,5 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades, ¿cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

La ecuación de *Arrhenius* indica la dependencia de la constante de velocidad de una reacción con la temperatura:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Considerando que los valores dados son ($T_1 = 600$ K, $k_1 = 0,55$) y ($T_2 = 625$ K, $k_2 = 1,5$), a partir de los mismos se puede calcular el valor de la energía de activación de la reacción, E_A :

$$\ln \frac{0,55}{1,5} = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left[\frac{1}{625 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right] \longrightarrow E_A = 125,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(O.Q.N. Murcia 2000)

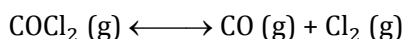
19. El fosgeno (COCl_2) nombre trivial del cloruro de carbonilo, es un gas incoloro, de olor sofocante, que licua a 8°C . Fue descubierto por Davy en 1812. Debido a su gran reactividad resulta extremadamente tóxico por inhalación (reacciona con el agua dando cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono) aunque no parezca inmediatamente irritante, provocando edemas pulmonares, característica que lo hace muy apropiado como arma química, de ahí su empleo como gas de combate durante la 1ª Guerra Mundial. También presenta aplicaciones industriales; así, se emplea para la preparación de isocianatos, destinados a la fabricación de poliuretanos, y para la síntesis de colorantes derivados del trifenilmetano.

A 900°C de temperatura y 1,3 atmósferas de presión, el fosgeno contenido en un recipiente herméticamente cerrado está parcialmente disociado, coexistiendo en equilibrio con monóxido de carbono y cloro molecular. En esas condiciones la densidad del fosgeno es $0,725 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Determine:

a) El grado de disociación en las condiciones de presión y temperatura dadas.

La ecuación química correspondiente a la reacción de disociación del fosgeno es:



Escribiendo la tabla de moles correspondiente en función del grado de disociación, α :

	COCl_2	CO	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha = n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_t = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$			

La presión y la densidad de la mezcla gaseosa permiten obtener el grado de disociación del fosgeno. Considerando comportamiento ideal:

$$\left. \begin{aligned} pV &= n(1+\alpha)RT \\ n &= \frac{m}{M} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \alpha = \frac{pM}{\rho RT} - 1$$

$$\alpha = \frac{1,3 \text{ atm} (99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})}{(0,725 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (900+273) \text{ K}} - 1 = 0,846 \rightarrow \alpha = 84,6\%$$

b) Las concentraciones de cada una de las especies químicas presentes en la mezcla gaseosa.

Aplicando la ley de Dalton se calculan las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} = p \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 1,3 \text{ atm} \frac{0,864}{(1+0,864)} = 0,60 \text{ atm}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = p \cdot y_{\text{COCl}_2} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{COCl}_2} = 1,3 \text{ atm} \frac{(1-0,864)}{(1+0,864)} = 0,10 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal se obtienen las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{0,60 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (900+273) \text{ K}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{RT} = \frac{0,10 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(900+273) \text{ K}} = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c) El valor de la constante K_p , suponiendo comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.

La constante K_p es:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,60 \cdot 0,60}{0,10} = 3,6$$

d) Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura), ¿qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio?

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Según la ley de *Boyle*, si se reduce el volumen a la tercera parte a temperatura constante, la presión se triplica. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplazará en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que descienda el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, hacia la formación de COCl_2 .

La constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{(6,2\cdot 10^{-3})(6,2\cdot 10^{-3})}{1,0\cdot 10^{-3}} = 3,8\cdot 10^{-2}$$

Debido a la reducción del volumen a un tercio del anterior, los valores iniciales de concentración son el triple que los obtenidos en el apartado b):

	COCl_2	CO	Cl_2
Cinicial	$3,0\cdot 10^{-3}$	$1,9\cdot 10^{-2}$	$1,9\cdot 10^{-2}$
Ctransformado	—	x	x
Cformado	x	—	—
Cequilibrio	$(3,0\cdot 10^{-3} + x)$	$(1,9\cdot 10^{-2} - x)$	$(1,9\cdot 10^{-2} - x)$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$3,8\cdot 10^{-2} = \frac{(1,9\cdot 10^{-2} - x)(1,9\cdot 10^{-2} - x)}{(3,0\cdot 10^{-3} + x)} \longrightarrow x = 3,4\cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el nuevo equilibrio son:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = (1,9\cdot 10^{-2} - 3,4\cdot 10^{-3}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,6\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{COCl}_2] = (3,0\cdot 10^{-3} + 3,4\cdot 10^{-3}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 6,4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

e) *¿Cómo afectaría, a este nuevo equilibrio, la adición al sistema de 1 mol de He, manteniendo constantes tanto su volumen como su temperatura?*

Al **añadir 1 mol de He** (sustancia inerte) a volumen y temperatura constantes, sólo **aumenta la presión del sistema** en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso, **permaneciendo inalterable el equilibrio**.

(O.Q.N. Murcia 2000)

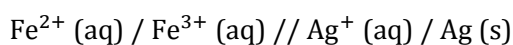
20. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta la pila que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.

En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:

a) A concentraciones equimoleculares de Fe^{2+} (aq) y Fe^{3+} (aq), ¿cuál debe ser la concentración de Ag^+ (aq) para que el potencial de la pila galvánica formada por los pares Ag^+ (aq)/ Ag (s) y Fe^{3+} (aq)/ Fe^{2+} (aq) sea igual a cero?

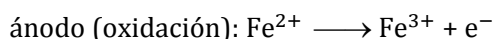
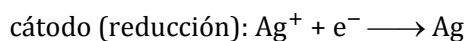
Datos: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$.

La notación abreviada de la pila es:



ánodo

cátodo



Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \longrightarrow \begin{cases} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \end{cases}$$

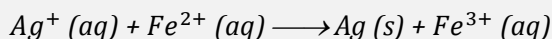
El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \longrightarrow E_{\text{pila}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

Si en este caso, $E_{\text{pila}} = 0$ y $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$:

$$0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,771 \longrightarrow [\text{Ag}^+] = \mathbf{0,337 \text{ M}}$$

b) Determine la constante de equilibrio a 25°C para la reacción:

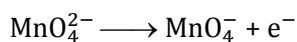


Cuando $E_{\text{pila}} = 0$, la reacción se encuentra en equilibrio, por tanto en este caso se cumple que:

$$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1}{0,337} = \mathbf{2,97}$$

d) Sabiendo que en medio ácido el par $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ tiene un potencial $E^\circ = 0,56 \text{ V}$, ¿qué fuerza electromotriz estándar tendrá esta semipila en medio básico?

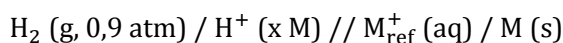
La semirreacción de oxidación es:



Como se observa, la reacción no depende de la acidez del medio, luego **el potencial permanece constante**.

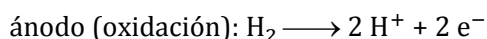
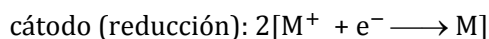
e) Un electrodo de hidrógeno ($p_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ atm}$) se sumerge en una disolución en la que existe un electrodo de referencia cuyo potencial es de $0,3 \text{ V}$; al conectar ambos electrodos a través de un puente salino se obtiene una pila de $0,689 \text{ V}$ de fem. Calcular el pH de la disolución.

La pila es:



ánodo

cátodo



El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \longrightarrow E_{\text{pila}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Teniendo en cuenta que $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ y el concepto de pH las ecuaciones anteriores quedan como:

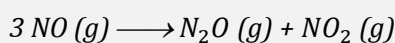
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{pila}} - E_{\text{ref}}^{\circ}}{0,0592} - \frac{1}{2} \log (p_{\text{H}_2}) \longrightarrow \text{pH} = \frac{0,689 - 0,3}{0,0592} - \frac{1}{2} \log (0,9) = \mathbf{6,62}$$

(O.Q.N. Murcia 2000)

21. En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye sólo un formalismo útil para, entre otras cosas, igualar reacciones químicas pero al que no se le puede atribuir una realidad física. Existen compuestos de nitrógeno en todos los estados de oxidación formales entre -3 y +5, y óxidos de nitrógeno en cada uno de los cinco estados de oxidación de +1 a +5.

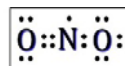
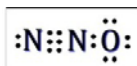
El óxido de nitrógeno (I) (también conocido como óxido nitroso o protóxido de nitrógeno fue el primer anestésico sintético que se descubrió y el primer propulsor para aerosoles comerciales; sus propiedades beneficiosas contrastan con las de otros óxidos como el de nitrógeno (II) (también conocido como óxido nítrico) y el de nitrógeno (IV) que son contaminantes atmosféricos a concentraciones elevadas.

A 25°C y 1 atm, el óxido nítrico es termodinámicamente inestable. A presiones elevadas, se descompone rápidamente en el intervalo entre 30 y 50°C, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:



a) Dibuje las estructuras de Lewis correspondientes a estos tres óxidos de nitrógeno.

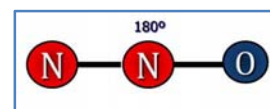
Las estructuras de Lewis correspondientes a los compuestos dados son:



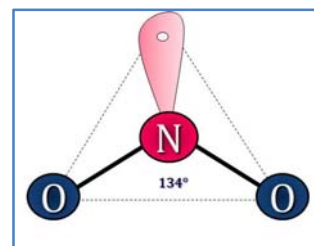
b) Indique y justifique la geometría molecular del óxido nitroso y del dióxido de nitrógeno.

De acuerdo con modelo de repulsiones de pares de electrones de la capa de valencia (MRPECV) que dice que dichos pares de electrones deben disponerse lo más separados posible con el fin de minimizar la repulsión entre ellos:

■ El N_2O posee una forma geométrica que se corresponde con una estructura del tipo AX_2E_0 (A = átomo central, X = ligando unido al átomo central, E = par solitario sobre el átomo central), que tiene un número estérico de $2 + 0 = 2$. Con ese valor le corresponde una distribución lineal de ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al no existir pares solitarios sobre el átomo central, la **geometría molecular** es **lineal**.

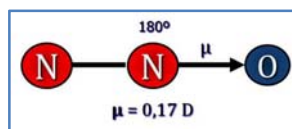
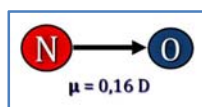


■ El NO_2 posee una forma geométrica que se corresponde con una estructura del tipo AX_2E_1 que tiene un número estérico de $2 + 1 = 3$. Con ese valor le corresponde una distribución triangular de ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central. Al existir un par solitario sobre el átomo central, la **geometría molecular** es **angular**.

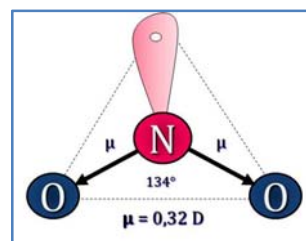


c) Indique y justifique el momento dipolar que presentan estos tres óxidos de nitrógeno.

■ Tanto el NO como el N_2O poseen un único dipolo entre los átomos de N y O debido a la diferente electronegatividad que presentan dichos elementos. Como el O es más electronegativo de que el N el correspondiente vector momento dipolar se encuentra dirigido hacia el O. Ambas moléculas son **polares**.



■ El NO_2 posee dos dipolos iguales entre el átomo de N y los átomos de O debido a la diferente electronegatividad que presentan dichos elementos. Como el O es más electronegativo de que el N el correspondiente vector momento dipolar se encuentra dirigido hacia el O. Como la molécula presenta geometría molecular angular la resultante de dichos vectores es distinta de cero. La molécula es **polar**.



d) Determine la K_p de la reacción a 25°C suponiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.

Datos (25°C)	$\text{NO} (g)$	$\text{N}_2\text{O} (g)$	$\text{NO}_2 (g)$
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	90,2	82,0	33,2
$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	210,6	219,7	235,0

Suponga que los valores de $\Delta_f H^\circ$ y S° no varían con la temperatura.

A partir del valor de $\Delta_r G^\circ$ se puede obtener el valor de la constante de equilibrio mediante la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de $\Delta_r G^\circ$ se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

La entalpía de reacción, $\Delta_r H^\circ$, puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_{f,i}^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_{f,i}^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol N}_2\text{O} \frac{82,0 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}} + 1 \text{ mol NO}_2 \frac{33,2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2} \right] - \left[3 \text{ mol NO} \frac{90,2 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right] = -155,4 \text{ kJ}$$

La entalpía de reacción, $\Delta_r S^\circ$, se calcula a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S_{f,i}^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S_{f,i}^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol N}_2\text{O} \frac{219,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol N}_2\text{O}} + 1 \text{ mol NO}_2 \frac{235,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol NO}_2} \right] - \left[3 \text{ mol NO} \frac{210,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol NO}} \right] = -177,1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La variación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta_r G^\circ = 155,4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{-177,1 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -102,6 \text{ kJ}$$

Se trata de un **proceso espontáneo** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ < 0$.

El valor de la constante de equilibrio a 25°C es:

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{-102,6 \text{ kJ}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}} \right] = \mathbf{9,8 \cdot 10^{17}}$$

El elevado valor de la constante K_p confirma la espontaneidad del proceso a 25°C.

e) Calcule la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir 1 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2 litros a 25°C.

Como K_p es muy grande, quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado completamente hacia la derecha. Por cada mol de NO que se transforma, se forman $\frac{1}{3}$ mol de N_2O y $\frac{1}{3}$ mol de NO_2 , por lo que número de moles de mezcla es $2 \cdot \frac{1}{3}$.

Considerando comportamiento ideal el valor de presión es:

$$p = \frac{2 (\frac{1}{3} \text{ mol}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{2 \text{ L}} = \mathbf{8,15 \text{ atm}}$$

f) Razone cualitativamente cómo influirían en la descomposición del óxido nítrico el volumen y temperatura del reactor del caso anterior.

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

■ Según la ley de *Boyle*, **si aumenta el volumen** del reactor a temperatura constante, **disminuye la presión**. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, desplazándose en el sentido en el aumento el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. El **equilibrio se desplaza hacia la formación de NO**.

■ **Si aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, el **equilibrio se desplaza hacia la formación de NO**.

Ambas modificaciones NO favorecen la descomposición del NO.

g) Para esta reacción se encuentra experimentalmente que, en el intervalo de 0 a 1000°C, existe una relación lineal entre el $\log K_p$ y la inversa de la temperatura absoluta según la ecuación:

$$\log K_p = m (1/T) + c$$

donde m y c son constantes, siendo $m = -\Delta H^\circ / (2,303 R)$, R la constante de los gases y ΔH° la variación de entalpía estándar de la reacción.

Calcule el valor de K_p a 800°C.

Dato: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Planteando la ecuación dada para dos temperaturas diferentes se obtiene la siguiente expresión:

$$\log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2,303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\log \frac{K_{p_2}}{9,8 \cdot 10^{17}} = \frac{155,4}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{(25+273)} - \frac{1}{(800+273)} \right] \longrightarrow K_{p_2} = \mathbf{2,1 \cdot 10^2}$$

Este valor es concordante con lo justificado en el apartado anterior al considerar un aumento de la temperatura.

(O.Q.N. Barcelona 2001)

22. El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático de masa molecular 90 constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos humanos.

Una muestra de 3,52 mg de ácido láctico se quemó en un tubo de combustión en presencia de una corriente de oxígeno seco. De los incrementos de peso en los tubos de adsorción se dedujo que se habían formado 5,15 mg de dióxido de carbono y 2,11 mg de agua.

a) Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico.

Para obtener la fórmula molecular del ácido láctico (AcL):

- El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de CO₂.

$$\frac{5,15 \text{ mg CO}_2}{3,52 \text{ mg AcL}} \frac{1 \text{ mmol CO}_2}{44 \text{ mg CO}_2} \frac{1 \text{ mmol C}}{1 \text{ mmol CO}_2} \frac{90 \text{ mg AcL}}{1 \text{ mmol AcL}} = 3 \frac{\text{mmol C}}{\text{mmol AcL}}$$

- El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H₂O:

$$\frac{2,11 \text{ mg H}_2\text{O}}{3,52 \text{ mg AcL}} \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{O}}{18 \text{ mg H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mmol H}}{1 \text{ mmol H}_2\text{O}} \frac{90 \text{ mg AcL}}{1 \text{ mmol AcL}} = 6 \frac{\text{mmol H}}{\text{mmol AcL}}$$

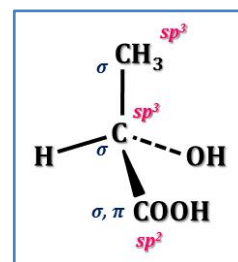
- El O contenido en el ácido láctico se determina por diferencia:

$$\frac{90 \text{ mg AcL} - \left[3 \text{ mmol C} \frac{12 \text{ mg C}}{1 \text{ mmol C}} \right] - \left[6 \text{ mmol H} \frac{1 \text{ mg H}}{1 \text{ mmol H}} \right]}{1 \text{ mmol AcL}} \text{ g O} \frac{1 \text{ mmol O}}{16 \text{ mg O}} = 3 \frac{\text{mmol O}}{\text{mmol AcL}}$$

La fórmula molecular verdadera es C₃H₆O₃.

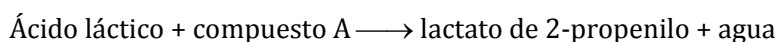
b) Indique razonadamente la hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico.

- El átomo de C del grupo CH₃:
Presenta **hibridación sp³** y tiene **4 enlaces σ**
- El átomo de C del grupo OH:
Presenta **hibridación sp³** y tiene **4 enlaces σ**
- El átomo de C del grupo COOH:
Presenta **hibridación sp²** y tiene **3 enlaces σ** y **1 enlace π**



c) Si el ácido láctico se hace reaccionar con un compuesto A en medio anhidro se obtiene el lactato de 2-propenilo (lactato de alilo). Represente y nombre el compuesto A.

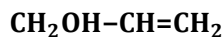
Se trata de una reacción de esterificación, por tanto el compuesto A que reacciona con el ácido láctico debe ser un alcohol:



La fórmula del lactato de 2-propenilo es:



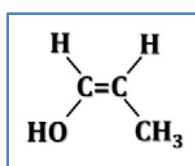
Y la del alcohol **2-propen-1-ol** es:



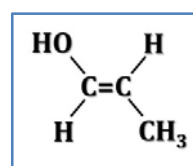
d) Represente y nombre todos los isómeros del compuesto A, indicando cuáles presentan isomería geométrica y cuáles isomería óptica.

Isómeros del 2-propen-1-ol ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):

- 1-propen-1-ol CHOH=CH-CH_3 (Sí presenta isomería geométrica)



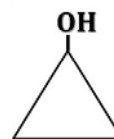
cis-1-propen-1-ol



trans-1-propen-1-ol

- 1-propen-2-ol $\text{CH}_2\text{=COH-CH}_3$
- metoxieteno $\text{CH}_3\text{-O-CH=CH}_2$
- propanal $\text{CHO-CH}_2\text{-CH}_3$
- acetona $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

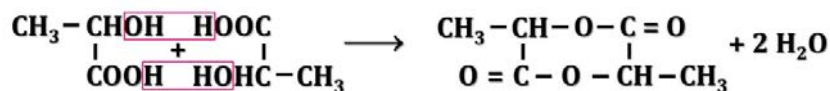
- ciclopropanol



NINGUNO de los compuestos anteriores **presenta isomería óptica** ya que no tienen átomos de carbono con los cuatro sustituyentes distintos.

e) En los hidroxiaácidos, la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en la misma molécula puede dar lugar a la formación de ésteres cíclicos intramoleculares (lactonas) e intermoleculares (lactidas) dependiendo de la posición de los grupos hidroxilo y carboxilo. En el caso del ácido láctico, se puede obtener un diéster cíclico intermolecular por reacción de dos moléculas de ácido láctico entre sí.

Escriba y ajuste la reacción correspondiente.



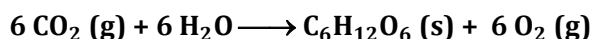
23. La mayoría de los nutrientes alimenticios básicos provienen directa o indirectamente de las plantas, siendo éstas, por tanto, la fuente primaria de energía de todo el mundo animal. El ciclo alimenticio depende de la asimilación por las plantas de dióxido de carbono, agua, minerales y energía solar, y su posterior transformación en compuestos orgánicos. Las reacciones responsables de la transformación compleja de energía radiante en energía química son conocidas con el nombre de fotosíntesis, la cual es realizada por organismos fotosintéticos como las plantas superiores. Los pigmentos fotosintéticos, como la clorofila de las plantas verdes, absorben la energía solar que se emplea para sintetizar glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a partir de dióxido de carbono y agua, liberándose oxígeno como producto de la reacción.

a) La molécula de clorofila es un complejo de coordinación en la que un único átomo de magnesio está unido a un anillo tetrapirrólico de clorina. ¿Cuál es la masa molecular de una clorofila que contiene un 2,72% de magnesio?

$$\frac{100 \text{ g clorofila}}{2,72 \text{ g Mg}} \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol clorofila}} = 893,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) Escriba y ajuste la reacción de obtención de la glucosa que tiene lugar en la fotosíntesis de las plantas verdes.

La ecuación química ajustada de la fotosíntesis es:



c) Calcule la energía, en kJ, necesaria para la producción de 1 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70%.

Datos (25°C)	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-393,5	-285,5	-1274,4

La entalpía de reacción, $\Delta_r H^\circ$, puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-1274,4 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right] - \left[6 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol } \text{CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } \text{CO}_2} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_r H^\circ = 2801,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

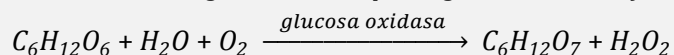
La energía necesaria para producir 1 g de glucosa es:

$$1 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{2801,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 15,6 \text{ kJ}$$

Como el rendimiento energético es del 70%:

$$15,6 \text{ kJ (real)} \frac{100 \text{ kJ (teórico)}}{70 \text{ kJ (real)}} = 22,2 \text{ kJ}$$

Los enfermos de diabetes sufren una alteración del metabolismo normal de la glucosa que les impide utilizarla como fuente principal de energía. Presentan, por tanto, unos niveles anormalmente elevados de glucosa en sus fluidos biológicos teniéndose que controlar frecuentemente la concentración de glucosa en sangre. Dicho control puede realizarse, de manera continua, mediante un biosensor miniaturizado implantado en la piel basado en la reacción enzimática siguiente en la que la glucosa se transforma en ácido glucónico:

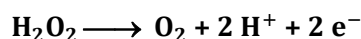


El peróxido de hidrógeno formado se descompone en el ánodo de platino de una celda electrolítica en la que se mantiene un potencial constante de +0,6 V, medido frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La intensidad de la corriente eléctrica que circula en la celda electrolítica es directamente proporcional a la concentración de glucosa presente.

d) Escriba y ajuste la semirreacción que se produce en el ánodo de la celda electrolítica.

La reacción que tiene lugar siempre en el ánodo de una celda es una oxidación:



e) Calcule la cantidad de glucosa que reacciona en el biosensor si durante una hora la intensidad circulante en la celda electrolítica se mantuviera constante a 1,5 μA .

Dato: 1 Faraday = 96485 C.

La cantidad de corriente que atraviesa el biosensor es:

$$1,5 \mu\text{A} \frac{10^{-6} \text{ A}}{1 \mu\text{A}} 1 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C (A}\cdot\text{s)}} = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol e}^-$$

Relacionando electrones y glucosa:

$$5,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol e}^- \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol e}^-} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \frac{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

(O.Q.N. Barcelona 2001)

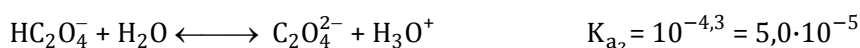
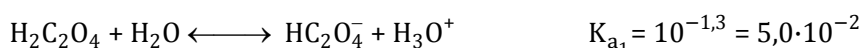
24. Los elementos alcalinotérreos están ampliamente distribuidos en la corteza terrestre formando grandes depósitos minerales como la dolomita, compuesta principalmente por carbonato de magnesio y carbonato de calcio. El análisis de los componentes minoritarios y mayoritarios de una muestra de dolomita implica un conjunto de etapas de disolución y precipitación selectivas. Para la determinación del calcio, una vez separada la sílice y los iones metálicos trivalentes, se procede a la precipitación de dicho ion como oxalato de calcio, pudiendo utilizar para ello una disolución de oxalato de sodio y ajustando adecuadamente el pH del medio. El oxalato de calcio se disuelve a continuación en un medio ácido fuerte de sulfúrico, y se valora la disolución final resultante con permanganato de potasio.

a) Calcule el pH de una disolución de oxalato de sodio 0,1 M.

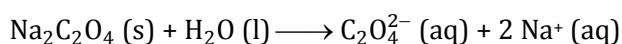
En los apartados a), b) y c) puede despreciarse la concentración de la especie totalmente protonada del ácido oxálico dado que sus dos constantes de disociación ácida son suficientemente distintas.

Datos. Ácido oxálico (etanodioico): $pK_{a_1} = 1,3$; $pK_{a_2} = 4,3$.

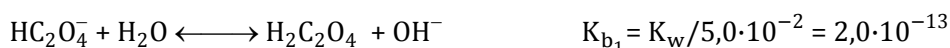
Los equilibrios de disociación del ácido oxálico son:



El $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se disuelve en agua y se disocia según:



El ion sodio no se hidroliza por ser el ácido conjugado la base fuerte NaOH, mientras que el ion oxalato de hidroliza según las ecuaciones:



Según dice el enunciado, los OH^- producidos en la hidrólisis del HC_2O_4^- pueden despreciarse frente a los obtenidos en la hidrólisis del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Después de aplicar los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{OH}^-]$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que el valor de K_{b_2} es muy pequeño puede considerarse que la cantidad de HC_2O_4^- formado es despreciable frente a la cantidad de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ inicial. Así pues, en el equilibrio:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 \approx [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Por tanto, se obtiene que la expresión de K_{b_2} queda de la forma:

$$K_{b_2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-] [\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

Sustituyendo

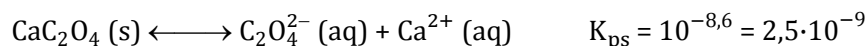
$$2 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,1} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$pOH = -\log(4,5 \cdot 10^{-6}) = 5,35 \quad \longrightarrow \quad pH = 14 - 5,35 = \mathbf{8,65}$$

b) Determine la solubilidad, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, del oxalato de calcio en agua.

Dato. Oxalato de calcio: $pK_{ps} = 8,6$.

Si s es la solubilidad, en mol/L, del CaC_2O_4 , en el equilibrio:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{Ca}^{2+}]$$

Si la solubilidad molar del CaC_2O_4 es s , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s \quad [\text{Ca}^{2+}] = s$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} :

$$K_{ps} = s^2 \quad \longrightarrow \quad s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-9}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

La solubilidad en agua expresada en mg/L es:

$$\frac{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ L disolución}} \frac{128 \text{ g CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4} \frac{10^3 \text{ mg CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ g CaC}_2\text{O}_4} = \mathbf{6,4 \frac{\text{mg CaC}_2\text{O}_4}{\text{L disolución}}}$$

c) ¿Cuál debe ser el pH máximo de una disolución acuosa para poder disolver completamente 10 mg de oxalato de calcio en 1 litro de dicha disolución?

Cuando se disuelven 10 mg de CaC_2O_4 en agua las concentraciones iónicas son:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{10 \text{ mg CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ L disolución}} \frac{1 \text{ g CaC}_2\text{O}_4}{10^3 \text{ mg CaC}_2\text{O}_4} \frac{1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4}{128 \text{ g CaC}_2\text{O}_4} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Con estos valores el producto iónico es:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{Ca}^{2+}] = (7,8 \cdot 10^{-5}) (7,8 \cdot 10^{-5}) = 6,1 \cdot 10^{-9}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_{ps} , por tanto, el CaC_2O_4 no se disolverá a menos que se añada un ácido que permita eliminar iones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ del medio, con formación de iones HC_2O_4^- .

La máxima cantidad de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que puede existir en disolución se obtiene por medio del producto de solubilidad del CaC_2O_4 :

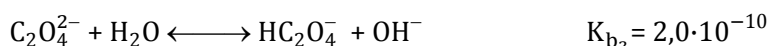
$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-9}}{7,8 \cdot 10^{-5}} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El valor de $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ se obtiene realizando un balance de materia:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 7,8 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-5} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Según dice el enunciado, los OH^- producidos en la hidrólisis del HC_2O_4^- pueden despreciarse frente a los obtenidos en la hidrólisis del $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, por tanto, se considera el equilibrio:



$$K_{b_2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

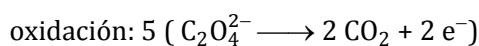
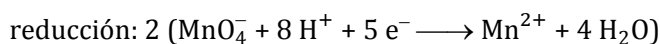
Sustituyendo

$$2 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{4,6 \cdot 10^{-5}} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

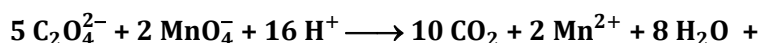
$$\text{pOH} = -\log(1,4 \cdot 10^{-10}) = 9,86 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - 9,86 = \mathbf{4,14}$$

d) Un oxalato se valora, en un medio ácido fuerte de sulfúrico, con permanganato de potasio mediante una reacción de oxidación-reducción en la que se forma dióxido de carbono y manganeso (II). Escriba y ajuste la reacción química.

Las semirreacciones son:



Reacción global:



e) Una muestra de 0,2342 g de dolomita se analiza siguiendo el procedimiento arriba indicado. En la valoración final se consumen 22,3 mL de una disolución de permanganato de potasio 0,0212 M. Calcule el contenido de calcio en la muestra, expresado como porcentaje de carbonato de calcio.

Relacionando MnO_4^- con $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

$$22,3 \text{ mL MnO}_4^- 0,0212 \text{ M} \frac{0,0212 \text{ mmol MnO}_4^-}{1 \text{ mL MnO}_4^- 0,0212 \text{ M}} \frac{5 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} = 1,18 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}$$

Relacionando $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ con CaCO_3 :

$$1,18 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-} \frac{1 \text{ mmol Ca}^{2+}}{1 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}} \frac{1 \text{ mmol CaCO}_3}{1 \text{ mmol Ca}^{2+}} \frac{100 \text{ mg CaCO}_3}{1 \text{ mmol CaCO}_3} = 118 \text{ mg CaCO}_3$$

El porcentaje de CaCO_3 en la muestra de dolomita es:

$$\frac{118 \text{ mg CaCO}_3}{0,2342 \text{ g dolomita}} \frac{1 \text{ g CaCO}_3}{10^3 \text{ mg CaCO}_3} 100 = 50,5\% \text{ CaCO}_3$$

f) Una disolución, ajustada a $\text{pH} = 7$, contiene Ca (II) $0,01 \text{ M}$ y Mg (II) $0,01 \text{ M}$. Justifique si es posible precipitar el 99,9% del calcio sin que lo haga el magnesio, cuando se utiliza oxalato de amonio como agente precipitante (considere que el volumen total de la disolución no varía significativamente).

Dato. Oxalato de magnesio: $\text{p}K_{\text{ps}} = 4,1$.

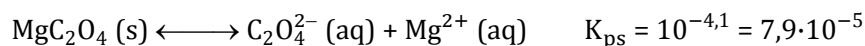
En primer lugar se calcula el valor de $[\text{Ca}^{2+}]$ en disolución:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,1 \text{ M (disolución)}}{100 \text{ M (total)}} 0,01 \text{ M} = 10^{-5} \text{ M}$$

El valor de $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ en ese instante es:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-9}}{10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del MgC_2O_4 es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{Mg}^{2+}]$$

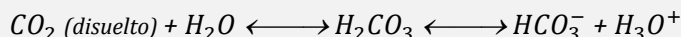
Para que se forme un precipitado de MgC_2O_4 es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que el correspondiente K_{ps} :

$$(2,5 \cdot 10^{-4}) (0,01) = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que el valor del K_{ps} del MgC_2O_4 , lo que quiere decir que con ese valor de $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, **es posible precipitar el 99,9% de Ca^{2+} sin que precipite el Mg^{2+} .**

(O.Q.N. Barcelona 2001)

25. El sistema amortiguador $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ controla eficazmente las variaciones de pH en sangre. Este sistema amortiguador de tanta importancia para mantener el valor fisiológico del pH se puede expresar de acuerdo con el equilibrio:



La mayoría del ácido presente en la sangre y en el citoplasma se encuentra como CO_2 , no como H_2CO_3 . La capacidad amortiguadora de este sistema se debe a que un porcentaje elevado del mismo se encuentra en forma de sal (HCO_3^-) y la cantidad relativamente baja de la forma ácida aumenta con rapidez cuando el medio se hace básico. Existe, además, un equilibrio entre el CO_2 disuelto en sangre y el CO_2 presente en el aire alveolar del pulmón que viene dado por:

$$[\text{CO}_2]_{\text{disuelto}} = k \cdot p_{\text{CO}_2}$$

donde $k = 3,01 \cdot 10^{-2}$ (factor de solubilidad) cuando las concentraciones se expresan en mM y la presión parcial de CO_2 (p_{CO_2}) en mm Hg.

Sabiendo que una sangre de pH 7,4 tiene una reserva alcalina de 27,1 mM de CO_2 total, calcular la concentración de las formas ácida y básica del amortiguador.

Datos: Para el ácido carbónico en sangre $pK_a = 6,1$.

Se denomina reserva alcalina a la suma de las concentraciones de las formas ácida y básica, expresadas como concentración total de CO_2 .

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{dis}}} = 10^{-6,1} = 7,9 \cdot 10^{-7}$$

La reserva alcalina es:

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{CO}_2]_{\text{dis}} + [\text{HCO}_3^-] \quad \longrightarrow \quad [\text{HCO}_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} - [\text{CO}_2]_{\text{dis}}$$

Como el pH de la disolución es 7,4:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Sustituyendo estos valores de en la expresión de la constante de equilibrio:

$$7,9 \cdot 10^{-7} = \frac{(2,71 \cdot 10^{-2} - [\text{CO}_2]_{\text{dis}}) \cdot 4,0 \cdot 10^{-8}}{[\text{CO}_2]_{\text{dis}}} \quad \longrightarrow \quad [\text{CO}_2]_{\text{dis}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De la expresión de la reserva alcalina:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Calcular para la sangre anterior, la presión parcial de CO_2 disuelto en el alveolo pulmonar.

Partiendo de la expresión:

$$[\text{CO}_2]_{\text{dis}} = k \cdot p_{\text{CO}_2}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}}{3,01 \cdot 10^{-2} \text{ mM} \cdot \text{mmHg}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ mM}}{1 \text{ M}} = 43 \text{ mmHg}$$

c) Un deportista realiza un esfuerzo físico, como consecuencia del cual la presión alveolar de CO_2 desciende a 34 mmHg. Averiguar en estas condiciones el pH de su sangre si su reserva alcalina es de 27,1 mM de CO_2 total.

Cuando el valor de $p = 34$ mmHg:

$$[\text{CO}_2]_{\text{dis}} = k \cdot p_{\text{CO}_2} = 3,01 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mM}}{\text{mmHg}} \cdot 34 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ M}}{10^3 \text{ mM}} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El valor de $[\text{HCO}_3^-]$ que se obtiene a partir de la reserva alcalina es:

$$[\text{HCO}_3^-] = (2,71 \cdot 10^{-2} - 1,02 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 2,61 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

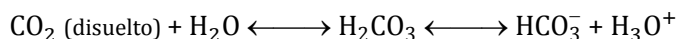
Sustituyendo estos valores de en la expresión de la constante de equilibrio:

$$7,9 \cdot 10^{-7} = \frac{2,61 \cdot 10^{-2}}{1,02 \cdot 10^{-3}} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(3,1 \cdot 10^{-8}) = 7,5$$

d) Algunos fármacos provocan un aumento en la frecuencia de la respiración (hiperventilación), lo que da lugar a una condición conocida como alcalosis respiratoria (pH de la sangre superior a 7,45). En primeros auxilios se hace respirar al paciente dentro de una bolsa de papel. Explicar por qué este tratamiento es efectivo, qué equilibrios están involucrados e indicar su efecto sobre el pH de la sangre.

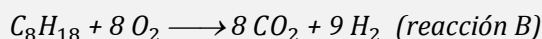
Al respirar dentro de una bolsa de papel aumenta la presión parcial del CO_2 , y por tanto, **augmenta** $[\text{CO}_2]_{\text{dis}}$. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* y según el equilibrio:



el **sistema se desplaza** en el sentido en el que disminuya $[\text{CO}_2]_{\text{dis}}$. Este valor se hace menor si la reacción se desplaza hacia la **formación de $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$** . Por tanto, el **pH de la sangre se hace menor** y la alcalosis desaparece.

(O.Q.N. Oviedo 2002)

26. El Texaco es un proceso de oxidación parcial, destinado a la producción de hidrógeno para síntesis de amoníaco, en el que se hace reaccionar octano gaseoso con oxígeno puro. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Con los datos que se indican a continuación, calcula por cada 100 mol de octano que reaccionan:

a) La cantidad de oxígeno consumido, si el 90% del octano se oxida según la reacción A.

La cantidad de O_2 consumido en cada reacción es:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Reacción A} \rightarrow 90 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{4 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 360 \text{ mol O}_2 \\ \text{Reacción B} \rightarrow 10 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{8 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 80 \text{ mol O}_2 \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{440 \text{ mol O}_2}{100 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}$$

b) La composición de los gases resultantes, si no se emplea exceso de oxígeno.

La cantidad de gas producido en cada reacción es:

▪ Reacción A

$$\left. \begin{array}{l} 90 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{8 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 720 \text{ mol CO} \\ 90 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{9 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 810 \text{ mol H}_2 \end{array} \right\} \longrightarrow 1530 \text{ mol gas}$$

▪ Reacción B

$$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{8 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 80 \text{ mol CO}_2 \\ 10 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{9 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 90 \text{ mol H}_2 \end{array} \right\} \longrightarrow 170 \text{ mol gas}$$

La composición molar de la mezcla gaseosa es:

$$\frac{720 \text{ mol CO}}{(1530+170) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{42,4\% CO}$$

$$\frac{(810+90) \text{ mol H}_2}{(1530+170) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{52,9\% H}_2$$

$$\frac{80 \text{ mol CO}_2}{(1530+170) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{4,7\% CO}_2$$

c) La composición de los gases resultantes, si la reacción se realiza con exceso de oxígeno (150% del oxígeno necesario).

Para calcular el exceso de O₂ se utiliza la reacción en la que se consume mayor cantidad de esta sustancia:

Por cada 100 moles de C₈H₁₈:

$$100 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{8 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 800 \text{ mol O}_2$$

$$800 \text{ mol O}_2 \text{ (necesario)} \frac{250 \text{ mol O}_2 \text{ (total)}}{100 \text{ mol O}_2 \text{ (necesario)}} = 2000 \text{ mol O}_2 \text{ (total)}$$

El O₂ en exceso es:

$$2000 \text{ mol O}_2 \text{ (total)} - 440 \text{ mol O}_2 \text{ (necesario)} = 1560 \text{ mol O}_2 \text{ (total)}$$

La composición molar de la mezcla gaseosa es:

$$\frac{720 \text{ mol CO}}{(1530+170+1560) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{22,1\% \text{ CO}}$$

$$\frac{(810+90) \text{ mol H}_2}{(1530+170+1560) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{27,6\% \text{ H}_2}$$

$$\frac{80 \text{ mol CO}_2}{(1530+170+1560) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{2,5\% \text{ CO}_2}$$

$$\frac{1560 \text{ mol O}_2}{(1530+170+1560) \text{ mol mezcla}} 100 = \mathbf{47,9\% \text{ O}_2}$$

d) El calor total desprendido en el apartado a), si el proceso ocurriese a 25°C.

Datos. Entalpías de formación estándar a 25°C, Δ_fH_m^o (kcal/mol): C₈H₁₈ = -59,740; CO = -26,416; CO₂ = -94,052.

La entalpía de reacción, Δ_rH^o, puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H_A^\circ = \left[8 \text{ mol CO} \frac{-26,416 \text{ kcal}}{\text{mol CO}} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-59,740 \text{ kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right] = -151,588 \frac{\text{kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}}$$

$$\Delta_r H_B^\circ = \left[8 \text{ mol CO}_2 \frac{-94,052 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-59,740 \text{ kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right] = -692,676 \frac{\text{kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}}$$

Considerando 100 moles de mezcla:

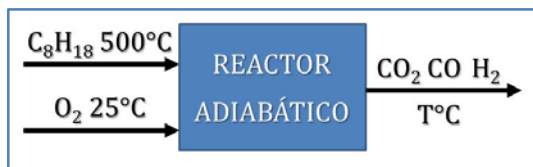
$$\left. \begin{array}{l} 90 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-151,588 \text{ kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -13643 \text{ kcal} \\ 10 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-692,676 \text{ kcal}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -6927 \text{ kcal} \end{array} \right\} \longrightarrow Q_{\text{total}} = \mathbf{-20570 \text{ kcal}}$$

e) La temperatura de los gases finales, si el reactor en el que se realizan funciona adiabáticamente, de forma que las pérdidas de calor a través de sus paredes se pueden considerar despreciables. El octano entra en el reactor a 500°C y el oxígeno a 25°C.

Datos. Capacidades caloríficas molares, $C_{p,m}$ ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):

C_8H_{18}	CO_2	CO	O_2	H_2	$\text{H}_2\text{O} (l)$	$\text{H}_2\text{O} (g)$
42,0	11,5	7,5	7,8	7,4	75,24	37,67

Un esquema del proceso sería:



En un reactor adiabático, el calor intercambiado con el entorno es cero. En este caso, el balance de energía puede aplicarse considerando que el calor sensible necesario para llevar los reactivos hasta la temperatura de reacción (25°C) es igual al calor sensible necesario para llevar los productos desde la temperatura de reacción hasta a temperatura final.

Para los 100 moles de C_8H_{18} :

$$Q_{\text{reactor}} = -n_{\text{C}_8\text{H}_{18}}[\Delta_f H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^0 + C_{p(\text{C}_8\text{H}_{18})}\Delta T] - n_{\text{O}_2}[\Delta_f H_{\text{O}_2}^0 + C_{p(\text{O}_2)}\Delta T] + n_{\text{CO}_2}[\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + C_{p(\text{CO}_2)}\Delta T] + n_{\text{H}_2}[\Delta_f H_{\text{H}_2}^0 + C_{p(\text{H}_2)}\Delta T] + n_{\text{CO}}[\Delta_f H_{\text{CO}}^0 + C_{p(\text{CO})}\Delta T] = 0$$

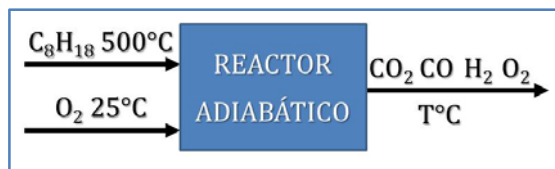
Sustituyendo

$$Q_{\text{reactor}} = -\left[100 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18} \left(\frac{-59,740 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{42,0 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (500-25)\text{K} \right)\right] - \left[440 \text{ mol } \text{O}_2 \frac{7,8 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25-25)\text{K}\right] + \left[80 \text{ mol } \text{CO}_2 \left(\frac{-94,052 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{11,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right)\right] - \left[900 \text{ mol } \text{H}_2 \frac{7,4 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K}\right] + \left[720 \text{ mol } \text{CO} \left(\frac{-26,416 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{7,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right)\right] = 0$$

Se obtiene, $T = 1763^\circ\text{C}$.

f) La temperatura de los gases finales, si la reacción se realiza con exceso de oxígeno (150% del oxígeno necesario). El octano entra en el reactor a 500°C y el oxígeno a 25°C.

Este apartado es igual al anterior, teniendo en cuenta que al final sobra O_2 :



$$Q_{\text{reactor}} = -\left[100 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18} \left(\frac{-59,740 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{42,0 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (500-25)\text{K} \right)\right] + \left[2000 \text{ mol } \text{O}_2 \frac{7,8 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25-25)\text{K}\right] + \left[80 \text{ mol } \text{CO}_2 \left(\frac{-94,052 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{11,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right)\right] +$$

$$+ \left[900 \text{ mol H}_2 \frac{7,4 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right] + \left[720 \text{ mol CO}_2 \left(\frac{-26,416 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + \frac{7,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right) \right] -$$

$$+ \left[1560 \text{ mol O}_2 \frac{7,8 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (T-25)\text{K} \right] = 0$$

Se obtiene, $T = 922^\circ\text{C}$.

g) A efectos de ahorro energético, el calor de los gases del apartado e) se aprovecha en una caldera para producir vapor de agua. En la caldera, que opera a presión de 1 bar, se introducen 32 kg de agua a 10°C y los gases se enfrían hasta 200°C . ¿Se produce vapor saturado o sobrecalentado? Justifica la respuesta numéricamente.

Vapor saturado = $\text{H}_2\text{O} (g) + \text{H}_2\text{O} (l)$ a 100°C

Vapor sobrecalentado = $\text{H}_2\text{O} (g)$ a más de 100°C

Dato. Calor latente de ebullición del agua a 100°C : $\Delta_{\text{vap}}H_m = 540 \text{ cal/g}$.

Hay que comparar el calor desprendido por los gases al enfriarse desde 1763°C a 200°C con el absorbido por el H_2O al calentarse desde 10°C a 100°C y posteriormente vaporizarse.

▪ Calor desprendido por los gases:

$$Q_{\text{gas}} = [n_{\text{CO}_2} C_{p(\text{CO}_2)} \Delta T] + [n_{\text{H}_2} C_{p(\text{H}_2)} \Delta T] + [n_{\text{CO}} C_{p(\text{CO})} \Delta T]$$

siendo, $\Delta T = 1763^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C} = 1563^\circ\text{C} = 1563 \text{ K}$

$$Q_{\text{gas}} = \left[80 \text{ mol CO}_2 \frac{11,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 1563 \text{ K} \right] + \left[900 \text{ mol H}_2 \frac{7,4 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 1563 \text{ K} \right] +$$

$$+ \left[720 \text{ mol CO} \frac{7,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 1563 \text{ K} \right] = 2,03 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

▪ Calor absorbido por el H_2O :

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = [m_{\text{H}_2\text{O}} C_{p(\text{H}_2\text{O})} \Delta T] + [m_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_{\text{vap}}H]$$

siendo, $\Delta T = 100^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C} = 90^\circ\text{C} = 90 \text{ K}$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \left[32 \text{ kg H}_2\text{O} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ cal}}{\text{g H}_2\text{O}\cdot\text{K}} 90 \text{ K} \right] + \left[32 \text{ kg H}_2\text{O} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \frac{540 \text{ cal}}{\text{g H}_2\text{O}} \right] = 2,02 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Como se observa, $Q_{\text{gas}} > Q_{\text{H}_2\text{O}}$, lo que quiere decir que **todo el $\text{H}_2\text{O} (l)$ se ha convertido en vapor**, por tanto, se tiene **vapor sobrecalentado**.

h) ¿Cuál sería el estado del vapor, si la reacción se realiza con exceso de oxígeno (150% del oxígeno necesario)? Justifica la respuesta numéricamente.

Este apartado es idéntico al anterior, pero considerando también el O_2 en exceso.

▪ Calor desprendido por los gases:

$$Q_{\text{gas}} = [n_{\text{CO}_2} C_{p(\text{CO}_2)} \Delta T] + [n_{\text{H}_2} C_{p(\text{H}_2)} \Delta T] + [n_{\text{CO}} C_{p(\text{CO})} \Delta T] + [n_{\text{O}_2} C_{p(\text{O}_2)} \Delta T]$$

siendo, $\Delta T = 922^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C} = 722^\circ\text{C} = 722 \text{ K}$

$$Q_{\text{gas}} = \left[80 \text{ mol CO}_2 \frac{11,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 722 \text{ K} \right] + \left[900 \text{ mol H}_2 \frac{7,4 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 722 \text{ K} \right] + \\ + \left[720 \text{ mol CO} \frac{7,5 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 722 \text{ K} \right] + \left[1560 \text{ mol O}_2 \frac{7,8 \text{ cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} 722 \text{ K} \right] = \mathbf{1,82 \cdot 10^7 \text{ cal}}$$

- El calor absorbido por el H₂O es el mismo que el calculado en el apartado anterior.

Como se observa, este caso se cumple que $Q_{\text{gas}} < Q_{\text{H}_2\text{O}}$, lo que quiere decir que **todo el H₂O (l) no se ha convertido en vapor**, por tanto, se tiene **vapor saturado**.

(O.Q.N. Oviedo 2002)

27. El $N_2O_5(g)$ se descompone en fase gaseosa, según la reacción:



se han obtenido los siguientes datos cinéticos:

Temperatura	25°C				55°C			
Experimento	1		2		3		4	
Tiempo	0 h	6,1 h	0 h	6,1 h	0 min	8,2 min	0 min	8,2 min
$p_{N_2O_5}/\text{Torr}$	350	175	500	250	350	175	500	250

Observando los datos de la tabla, conteste a las siguientes cuestiones:

Para una reacción genérica $aA + bB + \dots \longrightarrow \text{Productos}$

la velocidad de reacción instantánea viene dada por la expresión:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots$$

Para calcularla es preciso conocer la variación de la concentración de reactivo con el tiempo. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, se suele utilizar la denominada velocidad de reacción promedio en un intervalo de tiempo Δt , definida como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \dots$$

a) Calcule la velocidad de reacción promedio para los cuatro experimentos, expresándola en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

En primer lugar, utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, se convierten las presiones parciales en concentraciones:

$$[N_2O_5] = \frac{p_{N_2O_5}}{RT} = \frac{350 \text{ Torr}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(25+273) \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 1,88\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Repitiendo el cálculo con el resto de los experimentos se obtiene:

Exp	1		2		3		4	
t / min	0	366	0	366	0	8,2	0	8,2
$[N_2O_5] 10^3 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	18,8	9,42	26,9	13,5	17,1	8,56	24,5	12,2

Aplicando la ecuación:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -\frac{(9,42\cdot 10^{-3} - 18,8\cdot 10^{-3}) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(366 - 0) \text{ min}} = 2,57\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Repitiendo el cálculo con el resto de los experimentos se obtiene:

Temperatura	25°C		55°C	
Experimento	1	2	3	4
$r / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$2,57\cdot 10^{-5}$	$3,68\cdot 10^{-5}$	$1,04\cdot 10^{-3}$	$1,49\cdot 10^{-3}$

b) La dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos se suele expresar mediante leyes empíricas de velocidad. Una ecuación cinética de este tipo expresa la velocidad de reacción (r) en función de las concentraciones de los reactivos y de una constante denominada constante cinética o constante de velocidad (k).

Para nuestra reacción, los datos cinéticos indican que se trata de una reacción de orden 1. Escribese la ley empírica de velocidad e indíquese justificadamente las unidades que tendrá la constante de velocidad.

Si se trata de una reacción de orden 1, la ley de velocidad viene dada por la expresión:

$$r = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Las unidades de la constante de velocidad k en este caso son:

$$k = \frac{r}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = \text{min}^{-1}$$

c) A partir de dicha ley, sustituyendo la velocidad de reacción por $r = d[A]/dt$ se obtiene una ecuación cinética diferencial.

La ecuación diferencial es:

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad \text{integrando se obtiene} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

d) Calcule el valor de la constante de velocidad a 25°C y 55°C, utilizando los valores de las velocidades promedio.

Las constantes son:

$$k_{25^\circ\text{C}} = \frac{2,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{\frac{(9,42 \cdot 10^{-3} + 18,8 \cdot 10^{-3})}{2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{55^\circ\text{C}} = \frac{1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{\frac{(17,1 \cdot 10^{-3} + 8,56 \cdot 10^{-3})}{2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 8,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Más correcto sería obtener el valor de la constante de velocidad a partir de la ecuación de velocidad:

$$k_{25^\circ\text{C}} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{t - t_0} = \frac{\ln \frac{18,8 \cdot 10^{-3}}{9,42 \cdot 10^{-3}}}{(366 - 0) \text{ min}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{55^\circ\text{C}} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{t - t_0} = \frac{\ln \frac{17,1 \cdot 10^{-3}}{8,56 \cdot 10^{-3}}}{(8,2 - 0) \text{ min}} = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

e) La ley de Arrhenius recoge la dependencia de la constante de velocidad (k) con la temperatura:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Teniendo en cuenta esta ley, calcule la energía de activación, el factor de frecuencia y la constante de velocidad a 85°C.

(Dato. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Aplicando logaritmos a la ecuación dada:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \longrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Sustituyendo en la ecuación los valores de k y T y resolviendo el correspondiente sistema:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ k_1 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \end{array} \right\} \longrightarrow \ln(1,9 \cdot 10^{-3}) = \ln A - \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_2 = 55^\circ\text{C} = 328 \text{ K} \\ k_2 = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \end{array} \right\} \longrightarrow \ln(8,4 \cdot 10^{-2}) = \ln A - \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 328}$$

se obtienen, $E_A = 102,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $A = 1,86 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$.

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Arrhenius se obtiene la constante de velocidad a 85°C:

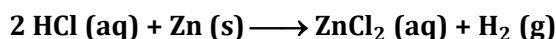
$$k_{85^\circ\text{C}} = (1,86 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}) \exp \left[-\frac{102,6}{8,314 \cdot 10^{-3} (85+273)} \right] = 2,0 \text{ min}^{-1}$$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

28. El hidrógeno se puede obtener por reacción de un metal activo con ácido clorhídrico. Para ello se tratan 327 g de cinc del 90% de pureza con una disolución de ácido clorhídrico del 40% de riqueza en peso y densidad 1,198 g/mL. Para estar seguros de la completa disolución del cinc, el ácido clorhídrico se utiliza en un 25% en exceso sobre el teóricamente necesario.

a) Escribir y ajustar la reacción que tiene lugar.

La ecuación química ajustada es:



b) Calcular el volumen de disolución de ácido clorhídrico que se ha utilizado y el que ha reaccionado con el cinc.

El número de moles de Zn puro contenidos en la muestra es:

$$327 \text{ g muestra} \frac{90 \text{ g Zn}}{100 \text{ g muestra}} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 4,5 \text{ mol Zn}$$

Relacionando Zn con disolución de HCl del 40%:

$$4,5 \text{ mol Zn} \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Zn}} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g HCl } 40\%}{40 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL HCl } 40\%}{1,198 \text{ g HCl } 40\%} = 686 \text{ mL HCl } 40\%$$

Teniendo en cuenta que se utiliza un exceso del 25% de:

$$686 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (teórico)} \frac{25 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (exceso)}}{100 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (teórico)}} = 171 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (exceso)}$$

$$686 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (teórico)} + 171 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (exceso)} = \mathbf{857 \text{ mL HCl } 40\% \text{ (total)}}$$

c) El hidrógeno obtenido en el proceso anterior se recoge en un recipiente indeformable, en el que previamente se ha hecho vacío, a 27°C y 684 mmHg. Calcular el volumen del recipiente.

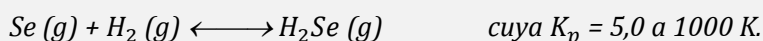
Relacionando Zn con H₂:

$$4,5 \text{ mol Zn} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 4,5 \text{ mol H}_2$$

El volumen del recipiente será el volumen que ocupe el gas y se calcula por medio de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V = \frac{4,5 \text{ mol } (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}}{684 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{123 \text{ L}}$$

d) En el mismo recipiente que contiene el hidrógeno se introducen 4,2 moles de selenio y se calienta la mezcla a 1000 K produciéndose el siguiente equilibrio:



Determinar las presiones parciales de los gases y la presión total del recipiente en el equilibrio.

Construyendo la tabla de moles correspondiente:

	Se	H ₂	H ₂ Se
n _{inicial}	4,2	4,5	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	x
n _{equilibrio}	4,2 - x	4,5 - x	x

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$$

$$K_c = 5,0 \cdot 10^{-6} (0,082 \cdot 1000) = 410$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]}{[\text{Se}] [\text{H}_2]} = \frac{\frac{x}{V}}{\left(\frac{4,2-x}{V}\right) \left(\frac{4,5-x}{V}\right)} = \frac{x}{(4,2-x)(4,5-x)} V$$

$$410 = \frac{123 x}{(4,2-x)(4,5-x)} \quad \longrightarrow \quad x = 3,34 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son:

$$p_{\text{Se}} = \frac{(4,2 - 3,34) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = \mathbf{0,575 \text{ atm}}$$

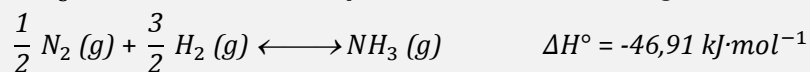
$$p_{\text{H}_2} = \frac{(4,5 - 3,34) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = \mathbf{0,775 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{Se}} = \frac{3,34 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = \mathbf{2,225 \text{ atm}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton la presión total es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{Se}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{Se}} = (0,575 + 0,775 + 2,225) \text{ atm} = \mathbf{3,575 \text{ atm}}$$

29. El NH_3 se obtiene mediante el proceso de Haber-Bosch según la reacción:



a) Completa el siguiente cuadro, indicando el efecto que producirán sobre el sistema los siguientes cambios:

Cambio	Cantidad de N_2	Cantidad de H_2	Cantidad de NH_3
Aumento de temperatura			
Aumento de presión			
Adición de N_2			
Adición de H_2O			
Adición de catalizador			

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

▪ **Al aumentar la temperatura** y de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la temperatura. Por tratarse de un proceso exotérmico **el sistema se desplaza hacia la formación de N_2 y H_2** . Al alcanzarse de nuevo el equilibrio **las cantidades de N_2 y H_2 aumentan** mientras que **la cantidad de NH_3 disminuye**.

▪ **Al aumentar la presión** y de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión. **El sistema se desplaza** en el sentido en el que disminuya el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio. Se desplaza **hacia la formación de NH_3** . Al alcanzarse de nuevo el equilibrio **las cantidades de N_2 y H_2 disminuyen** mientras que **la cantidad de NH_3 aumenta**.

▪ **Al añadir N_2** y de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma N_2 añadido. **El sistema se desplaza hacia la formación NH_3** . Al alcanzarse de nuevo el equilibrio **la cantidad de N_2 aumenta y la de H_2 disminuye** mientras que **la cantidad de NH_3 aumenta**.

▪ **Adición de H_2O** , suponiendo que se trata de H_2O (g) a volumen constante, se comporta como un inerte que no interviene en el equilibrio y **el sistema no se desplaza en ningún sentido**. El único efecto visible es un **aumento de la presión total** por adición de un nuevo componente gaseoso.

Otra posibilidad es que se trate de H_2O (l) con lo que el NH_3 se disuelve en el agua y para que se recupere el equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza hacia la formación de NH_3** .

▪ **Al añadir un catalizador** se aceleran tanto la reacción directa como la reacción inversa por lo que se alcanza el equilibrio antes pero **el sistema no se desplaza en ningún sentido**.

Cambio	Cantidad de N_2	Cantidad de H_2	Cantidad de NH_3
Aumento de temperatura	aumenta	aumenta	disminuye
Aumento de presión	disminuye	disminuye	aumenta
Adición de N_2	aumenta	disminuye	aumenta
Adición de H_2O	constante	constante	constante
Adición de catalizador	constante	constante	constante

b) Si $K_p = 656$ a 723 K ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a 723 K ?

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$$

$$K_c = 656 (0,082 \cdot 723) = \mathbf{3,9 \cdot 10^4}$$

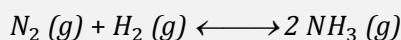
c) ¿Aumentará o disminuirá el valor de K_p si la temperatura baja a 500 K ?

Al disminuir la temperatura y de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la temperatura. Por tratarse de un proceso exotérmico **el sistema se desplaza hacia la formación de NH_3** . Al alcanzarse de nuevo el equilibrio las cantidades (presiones) de N_2 y H_2 disminuyen mientras que la cantidad (presión) de NH_3 aumenta. Como:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{N}_2})^{0,5} (P_{\text{H}_2})^{1,5}}$$

de acuerdo con lo expuesto, **aumenta el valor de la constante de equilibrio**.

d) Calcula el valor de K_p a 723 K , para la reacción:



La constante K'_p es:

$$K'_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) (P_{\text{H}_2})^3} = \left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{N}_2})^{0,5} (P_{\text{H}_2})^{1,5}} \right]^2 = (K_p)^2$$

$$K'_p = (K_p)^2 = (656)^2 = \mathbf{4,3 \cdot 10^5}$$

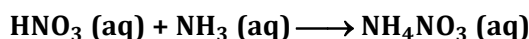
El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción entre el NH_3 (aq) y el HNO_3 (aq) a temperatura ambiente, que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo. Se disuelven 2,00 g de nitrato de amonio en agua, enrasando en un matraz aforado de 500 mL.

e) Calcula la molaridad de la disolución.

$$\frac{2 \text{ g NH}_4\text{NO}_3}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{80 \text{ g NH}_4\text{NO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{0,05 \text{ M}}$$

f) Escribe la reacción que se produce.

La ecuación química ajustada es:



g) *Calcula el pH de la disolución.*

(Dato. Constante de basicidad: K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$).

El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion NO_3^- no se hidroliza ya que procede del HNO_3 (ácido fuerte).

El ion NH_4^+ se hidroliza produciendo iones H_3O^+ según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{NH}_4^+] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = c - x$$

siendo c la concentración inicial de NH_4Cl .

La constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c - x}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

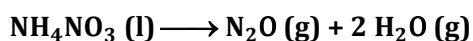
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (5,3 \cdot 10^{-6}) = 5,3$$

En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260°C, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno (I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.

h) Escribe y ajusta la reacción que tiene lugar.

La ecuación química ajustada es:



i) Indica los estados de oxidación del nitrógeno de todos los compuestos que intervienen en la reacción.

Teniendo en cuenta que los números de oxidación del oxígeno y del hidrógeno son, respectivamente, -2 y +1, los estados de oxidación del nitrógeno en las siguientes especies son:

$$\text{NH}_4^+ \quad x + 4(+1) = +1 \quad \longrightarrow \quad x = \mathbf{-3}$$

$$\text{NO}_3^- \quad x + 3(-2) = -1 \quad \longrightarrow \quad x = \mathbf{+5}$$

$$\text{N}_2\text{O} \quad 2x + 1(-2) = 0 \quad \longrightarrow \quad x = \mathbf{+1}$$

(O.Q.N. Tarazona 2003)

30. En una reciente actuación, el equipo de policía forense de la serie televisiva C.S.I., fue requerido para investigar y aclarar la muerte de una víctima presuntamente ahogada en alta mar durante un crucero vacacional. Entre las pruebas periciales realizadas al cadáver se le practicó un completo análisis de sangre que mostró la presencia de un compuesto A que normalmente suele estar ausente.

Mediante un análisis cualitativo se detectó que el compuesto contenía carbono e hidrógeno y dio pruebas negativas de halógenos, nitrógeno y azufre. Por razones de rapidez en la solución del caso no se llegó a realizar ensayo alguno para el oxígeno.

Por otra parte, en la determinación cuantitativa a partir de la combustión de 33 mg del compuesto se obtuvieron 63 mg de dióxido de carbono y 39,1 mg de agua.

a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

Para determinar la fórmula empírica se calcula el número de mmoles de átomos de cada uno de los elementos que forman el compuesto.

Teniendo en cuenta que en la combustión del compuesto todo el C se transforma en CO₂ y el H en H₂O, los mmoles de átomos en la muestra son:

$$63 \text{ mg CO}_2 \frac{1 \text{ mmol CO}_2}{44 \text{ mg CO}_2} \frac{1 \text{ mmol C}}{1 \text{ mmol CO}_2} = 1,43 \text{ mmol C}$$

$$39,1 \text{ mg H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{O}}{18 \text{ mg H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mmol H}}{1 \text{ mmol H}_2\text{O}} = 4,34 \text{ mmol H}$$

El posible oxígeno contenido en el compuesto se calcula por diferencia:

$$33 \text{ mg compuesto} - \left[1,43 \text{ mmol C} \frac{12 \text{ mg C}}{1 \text{ mmol C}} + 4,34 \text{ mmol H} \frac{1 \text{ mg H}}{1 \text{ mmol H}} \right] = 11,5 \text{ mg O}$$

$$11,5 \text{ mg O} \frac{1 \text{ mmol O}}{16 \text{ mg O}} = 0,72 \text{ mmol O}$$

Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

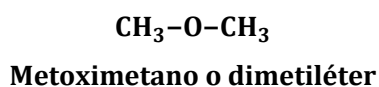
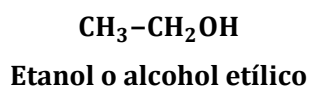
$$\left. \begin{array}{l} \frac{1,43 \text{ mol C}}{0,72 \text{ mol O}} = \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol O}} \\ \frac{4,34 \text{ mol H}}{0,72 \text{ mol O}} = \frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol O}} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{fórmula empírica: } \mathbf{C_2H_6O}$$

La determinación de la masa molecular del compuesto por Espectrometría de Masas, indicó que la fórmula molecular es la misma que la empírica.

b) Escribir todos los isómeros del compuesto y nombrarlos, indicando el tipo de función orgánica que representan.

Al ser las fórmulas molecular y empírica idénticas quiere decir que n = 1.

Con la fórmula molecular C₂H₆O existen dos isómeros:



Presenta el grupo funcional:

-O-H (hidroxi)

Presenta el grupo funcional:

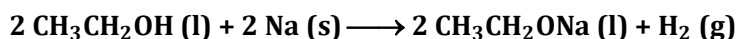
-O- (oxi)

El compuesto A se sometió a los siguientes ensayos:

- Con sodio metálico reaccionó violentamente desprendiéndose un gas que en un futuro próximo será la alternativa energética al petróleo.
- Su oxidación con dicromato de potasio en medio ácido (H_2SO_4) lo transformó en otro compuesto, **B**, que es soluble en disolución de hidrógenocarbonato de sodio.
- La reacción, en medio ácido y calentando, de los compuestos **A** y **B** originó otro nuevo compuesto, **C**, que no posee propiedades ácidas ni básicas y cuya fórmula molecular es $C_4H_8O_2$.

c) Escribir las reacciones que tienen lugar en los tres ensayos anteriores e indicar cuál es la estructura del compuesto A de acuerdo con la interpretación de los procesos a los que ha sido sometido.

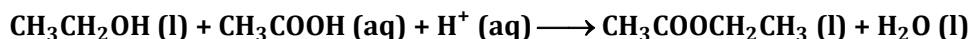
- El gas desprendido que será la alternativa energética del petróleo en un futuro próximo es el **hidrógeno**. De los dos posibles compuestos del apartado anterior, el único que reacciona violentamente con sodio y desprende hidrógeno es el **etanol** (compuesto **A**), luego en el primer ensayo la reacción es:



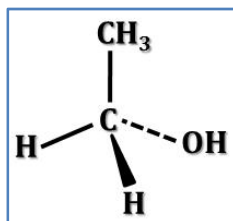
- La reacción de oxidación del **etanol** (**A**) con dicromato en medio ácido produce el correspondiente ácido carboxílico, **ácido acético** (compuesto **B**), que por ser ácido es capaz de reaccionar con el bicarbonato de sodio que es una base. En este ensayo las reacciones son:



- Teniendo en cuenta que el compuesto **A** es el **etanol** y el compuesto **B** es el **ácido acético**, la reacción entre ambos es una reacción de esterificación en la que se obtiene el **acetato de etilo** (compuesto **C**) que no posee propiedades ácidas ni básicas ya que es insoluble en agua. En el tercer ensayo la reacción es:



- La estructura del **etanol** (compuesto **A**) es:



31. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H₂), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la entalpía estándar de esta reacción? Indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

Datos termodinámicos a 298 K:

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/mol·K)
C (s)	0	43,5
H ₂ O (g)	-241,6	188,7
CO ₂ (g)	-393,7	213,6
CO (g)	-110,5	197,5
H ₂ O (l)	-285,8	69,91
H ₂ (g)	0	130,6

La entalpía de reacción, $\Delta_r H^\circ$, puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] - \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] = \mathbf{131,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Al ser $\Delta_r H^\circ > 0$ se trata de una **reacción endotérmica**.

b) Determinar el cambio de entropía y el valor de la energía Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explicar si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol CO} \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}} + 1 \text{ mol H}_2 \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C} \frac{43,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol C}} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} \right] = \mathbf{95,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular la variación de energía libre de Gibbs:

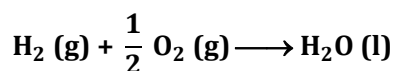
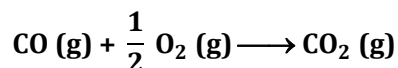
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = 131,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{95,9 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{102,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Al ser $\Delta_r G^\circ > 0$ se trata de una **reacción NO espontánea** a 298 K.

c) Escribir las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcular la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H₂, para dar CO₂ y agua líquida.

Las reacciones de combustión del gas de agua son:



c1) Combustión de CO:

$$\Delta H^\circ = \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,7 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] = \mathbf{-283,2 \text{ kJ/mol CO}}$$

c2) Combustión de H₂:

$$\Delta H^\circ = \mathbf{-285,8 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}}$$

El calor desprendido al quemarse una mezcla de gas de agua que contiene un mol, de CO y un mol de H₂ es:

$$\Delta_{\text{total}} H^\circ = \mathbf{(-283,2 \text{ kJ}) + (-285,8 \text{ kJ}) = -569,0 \text{ kJ/mol H}_2\text{O y CO}}$$

d) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 litros de gas de agua (medidos a 1 atm de presión y 298 K)?

El gas de agua está formado por un mol de cada uno de los componentes, luego el número de moles de cada uno de ellos en los 100 L de gas de agua será el mismo. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 298 \text{ K}} = 4,1 \text{ mol H}_2\text{O y CO}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción hay 2,05 mol de cada reactivo, por lo tanto, el calor desprendido al quemarse 100 L de mezcla de gas de agua es:

$$4,1 \text{ mol H}_2\text{O y CO} \frac{-569,0 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O y CO}} = \mathbf{-1167 \text{ kJ}}$$

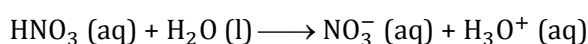
32. El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes siendo muy utilizado en la industria química en la fabricación de colorantes, explosivos, fármacos y fertilizantes. Se comporta como un ácido fuerte, siendo una de sus sales, el nitrato de plata, uno de los reactivos más importantes en las volumetrías de precipitación. Es además un poderoso agente oxidante tanto en disoluciones diluidas como concentradas. Conteste a las siguientes cuestiones relacionadas con dicho ácido.

Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

a1) Ácido nítrico $1,0 \cdot 10^{-8}$ M.

(Dato: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$)

El HNO_3 es un ácido fuerte que se encuentra totalmente disociado en iones y las ecuaciones químicas correspondientes a las ionizaciones existentes son:



Las constantes de equilibrio de ambas reacciones son:

$$K_a = \infty$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

El balance de materia correspondiente al HNO_3 es:

$$[\text{HNO}_3]_0 = [\text{NO}_3^-] = c$$

El balance de cargas (condición de electroneutralidad) en la disolución es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Sustituyendo el valor de $[\text{OH}^-]$ en la expresión de K_w se obtiene:

$$[\text{OH}^-] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] (c - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] (10^{-8} - [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

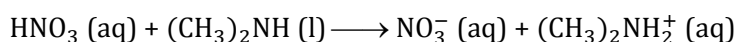
Se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log (1,05 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6,98}$$

a2) Una mezcla de volúmenes iguales de dimetilamina 0,10 M y ácido nítrico 0,05 M.

(Datos. K_b (dimetilamina) = $7,4 \cdot 10^{-4}$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$)

Tomando 1 L de cada una de las disoluciones y sabiendo que la reacción de neutralización que tiene lugar entre HNO_3 y dietilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, es:



$$0,05 \text{ mol} \quad 0,10 \text{ mol}$$

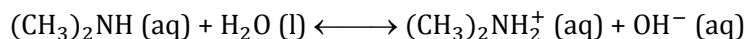
El HNO_3 es el reactivo limitante de la reacción por lo que sólo reaccionarán 0,05 moles de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sobrando 0,05 moles de este reactivo. Al final de la reacción se tiene una mezcla

formada por 0,05 moles de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ y 0,05 moles de su ácido conjugado, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, lo que constituye una disolución reguladora básica.

Teniendo en cuenta que el volumen final es 2 L las concentraciones molares de ambas sustancias son:

$$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}] = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+] = \frac{0,05 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}$$

Aplicando el equilibrio:



La constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]} \longrightarrow [\text{OH}^-] = K_b = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

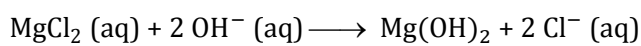
$$\text{pOH} = -\log(7,4 \cdot 10^{-4}) = 3,13 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,13 = \mathbf{10,87}$$

Razone si se formará o no precipitado en los siguientes casos:

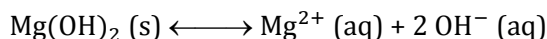
b1) Si a 1 L de disolución de pH 11, se le añaden 0,1 moles de cloruro de magnesio.

(Dato. K_{ps} (hidróxido de magnesio) = $1,5 \cdot 10^{-11}$)

Al mezclar disoluciones de MgCl_2 y disolución alcalina (OH^-) se produce la reacción:



La ecuación química correspondiente a la disolución del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_{ps}$$

Una disolución acuosa de pH = 11 tiene un pOH = 3 y una $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \text{ M}$.

El producto iónico es:

$$(0,1) (10^{-3})^2 = 10^{-7}$$

Como se observa, el **producto iónico es mayor que $K_{ps} = 1,5 \cdot 10^{-11}$** , por tanto, **SÍ se forma precipitado.**

b2) Al mezclar volúmenes iguales de bromuro potásico 0,01 M y nitrato de plata 0,02 M. Calcule las concentraciones finales de Ag^+ y Br^- .

(Dato: K_{ps} (bromuro de plata) = $5,2 \cdot 10^{-13}$)

Al mezclar disoluciones de AgNO_3 y KBr se produce la reacción:



La ecuación química correspondiente a la disolución del AgBr es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_{ps} :

$$[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] > K_{ps}$$

Las concentraciones iónicas son:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{V \text{ mL AgNO}_3 0,02 \text{ M} \frac{0,02 \text{ mmol AgNO}_3}{\text{mL AgNO}_3 0,02 \text{ M}}}{(V+V) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol Ag}^+}{1 \text{ mmol AgNO}_3} = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{V \text{ mL KBr } 0,01 \text{ M} \frac{0,01 \text{ mmol KBr}}{\text{mL KBr } 0,01 \text{ M}}}{(V+V) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol Br}^-}{1 \text{ mmol KBr}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El producto iónico es:

$$(0,01) (5,0 \cdot 10^{-3}) = 5,0 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el **producto iónico es mayor que K_{ps}** , por tanto, **Sí se forma precipitado de AgBr** .

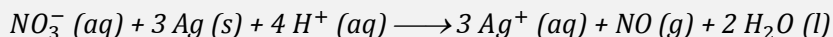
Llamando x a la cantidad de AgBr que precipita, se pueden calcular las concentraciones iónicas en la disolución:

$$(0,01 - x) (5,0 \cdot 10^{-3} - x) = 5,2 \cdot 10^{-13} \quad \longrightarrow \quad x \approx 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = (0,01 - 5,0 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = \mathbf{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,2 \cdot 10^{-13}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}}$$

Dada la reacción:

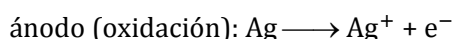
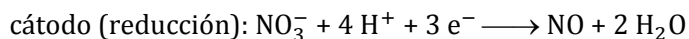


en la que el $\text{pH} = 3,6$ y la $[\text{NO}_3^-] = [\text{Ag}^+] = 1 \text{ M}$ y $p_{\text{NO}} = 1 \text{ atm}$.

c1) Calcule el valor del potencial de Nernst y determine si la reacción es espontánea a ese pH.

(Datos. $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$)

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Una disolución acuosa de $\text{pH} = 3,6$ tiene una $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,6} \text{ M}$.

Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^\circ - \frac{0,0592}{3} \log \frac{p_{\text{NO}}}{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^4} = 0,96 - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[10^{-3,6}]^4} = 0,676 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,80 \text{ V}$$

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \longrightarrow E_{\text{pila}} = 0,676 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = \mathbf{-0,124 \text{ V}}$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

$$\Delta G < 0$$

La relación entre ΔG y el potencial de la pila, E_{pila} , viene dado por la expresión:

$$\Delta G = -nFE_{\text{pila}}$$

se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E > 0$, en estas condiciones se observa que $E < 0$ luego la reacción estudiada es **NO espontánea**.

c2) Calcule el pH para que la reacción alcance el estado de equilibrio.

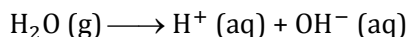
Si el sistema se encuentra en equilibrio se cumple que $E_{\text{pila}} = 0$:

$$0 = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \longrightarrow E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

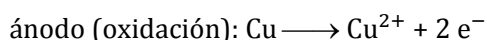
$$0,96 - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[10^{-\text{pH}}]^4} = 0,80 \text{ V} \longrightarrow \mathbf{\text{pH} = 2,03}$$

33. Una disolución acuosa acidificada se electrolizó utilizando electrodos de Cu. Después de pasar una corriente constante de 1,18 A durante $1,52 \cdot 10^3$ s, se encontró que el ánodo había perdido 0,584 g. Considere que el Cu se oxida a Cu^{2+} .
a) ¿Cuál es el gas que se produce en el cátodo y cuál es el volumen producido a 25°C y 1 atm?

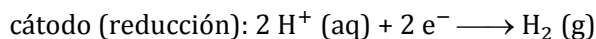
El H_2O acidulada se disocia parcialmente según la ecuación:



Considerando que el Cu se oxida a Cu^{2+} y teniendo en cuenta que la reacción de oxidación se produce en el ánodo:

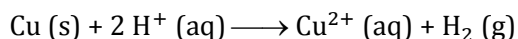


En el cátodo se produce la reducción y la única reacción de este tipo posible es la que sufre el H^+ :



por tanto, **el gas desprendido en el cátodo es H_2** .

La cantidad de H_2 desprendido se calcula a partir de la masa de sustancia oxidada en el ánodo. Teniendo en cuenta que la reacción global es:



$$0,584 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal el volumen de gas desprendido es:

$$V = \frac{9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{0,225 \text{ L H}_2}$$

b) Con los datos anteriores se puede calcular el valor de la constante de Faraday. ¿Cuál sería su valor?

A partir del número de moles de sustancia electrolizada:

$$0,584 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^-$$

y de la cantidad de corriente que atraviesa la cuba:

$$Q = (1,18 \text{ A}) (1,5 \cdot 10^3 \text{ s}) = 1794 \text{ C}$$

se obtiene el valor de la constante de Faraday:

$$\frac{1794 \text{ C}}{1,84 \cdot 10^{-2} \text{ mol e}^-} = \mathbf{97500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

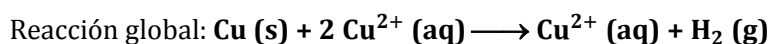
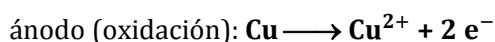
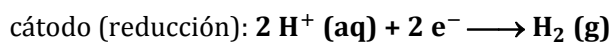
c) Sabiendo que la carga del electrón es $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, calcule la constante de Avogadro.

Un Faraday es la carga de un mol de electrones, luego:

$$L = \frac{97500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{e}^{-}} = 6,085 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

d) Escriba las reacciones que tendrán lugar en cada electrodo así como la reacción global.

Las reacciones en los electrodos son:



e) Justifique la espontaneidad del proceso.

(Dato. $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

$$\Delta G^\circ < 0$$

La relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E_{pila}° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$$

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ \longrightarrow E_{\text{pila}}^\circ = 0,00 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,34 \text{ V}$$

se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E > 0$, en estas condiciones se observa que $E < 0$ luego la reacción estudiada es **NO espontánea**.

f) ¿Cuánto valdría la fuerza electromotriz de la pila formada por un electrodo de Cu (s) en una disolución de iones Cu^{2+} y el electrodo normal de hidrógeno?

Puesto que, tal y como se ha visto en el apartado anterior, la reacción propuesta en el enunciado es no espontánea, se concluye que será espontánea la reacción inversa. Así pues, en este caso el cátodo estaría formado por el electrodo de Cu sumergido en una disolución de Cu^{2+} , mientras que el ánodo sería el electrodo normal de hidrógeno. Si $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$, el potencial de la pila viene dado por la expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$$

34. En la reacción de un hidrocarburo desconocido con yodo se obtiene un único producto cuya densidad es 8,322 veces mayor que la densidad del aire. Determinar la fórmula estructural del hidrocarburo.

Considere que la composición del aire es 79% de nitrógeno y 21% de oxígeno.

Para determinar la masa del hidrocarburo es necesario determinar previamente la masa molar del aire. Sabiendo que la composición volumétrica del aire es 79% de N_2 y 21% de O_2 , de acuerdo con la ley de Avogadro, esta composición coincide con la composición molar, por lo que las respectivas fracciones molares serán:

$$y_{N_2} = 0,79 \quad y_{O_2} = 0,21$$

La masa molar del aire será:

$$M_{\text{aire}} = \frac{0,79 \text{ mol } N_2 \frac{28 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} + 0,21 \text{ mol } O_2 \frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}}{1 \text{ mol aire}} = 28,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masa molar del derivado halogenado X se puede calcular a partir de la densidad relativa:

$$d_r = \frac{\rho_X}{\rho_{\text{aire}}} = \frac{\frac{M_X}{V_{\text{molar}}}}{\frac{M_{\text{aire}}}{V_{\text{molar}}}} = \frac{M_X}{M_{\text{aire}}}$$

$$M_X = 8,322 (28,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 240 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

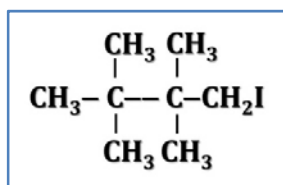
Al ser masa molar del yodo $127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el derivado halogenado formado solo puede contener un átomo de yodo, lo que pone de manifiesto que la reacción que ha tenido lugar ha sido una reacción de sustitución y por tanto, se trata de un derivado de un hidrocarburo saturado (C_nH_{2n+2}).

Descontando la masa del yodo de la del derivado halogenado se obtiene la masa molar del radical del hidrocarburo (C_nH_{2n+1}) que permite calcular el número de átomos de carbono de dicho hidrocarburo:

$$240 \text{ g X} - 127 \text{ g I} = 113 \text{ g hidrocarburo}$$

$$\left[n \text{ mol C } \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right] + \left[(2n + 1) \text{ mol H } \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right] = 113 \text{ g} \quad \longrightarrow \quad n = 8$$

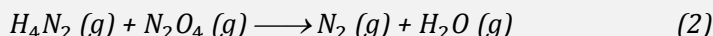
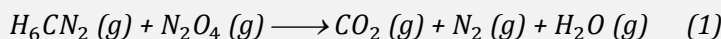
La fórmula molecular del hidrocarburo es C_8H_{18} y como se forma un único derivado halogenado la fórmula estructural podría ser:



que corresponde al **2,2,3,3-tetrametil-yodobutano**.

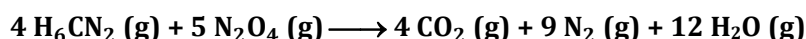
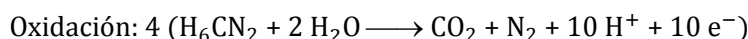
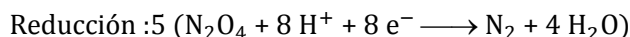
35. En el diseño de una pila de combustible para producir energía eléctrica se ha utilizado una mezcla 1:1 en masa de *fuel:oxidante* de 2,576 kg a 117°C. El *fuel* es una mezcla de H_4N_2 (*hidracina*) y H_6CN_2 (*metilhidracina*) en la proporción adecuada para que se agote completamente el oxidante que es N_2O_4 .

Las reacciones de la pila son:

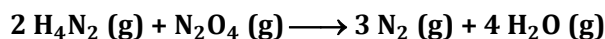
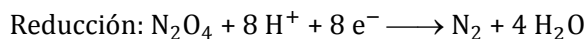


a) Ajuste ambas reacciones.

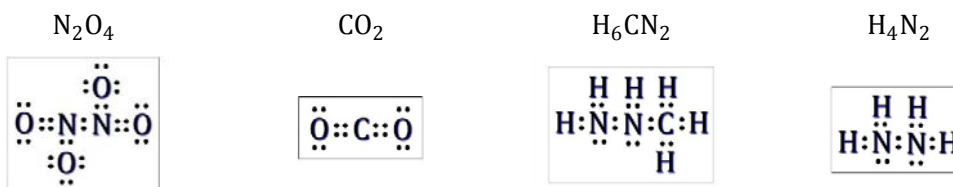
Reacción (1)



Reacción (2)



b) Dibuje la estructura de Lewis de las moléculas:



c) Determine ΔG° a 25°C de las dos reacciones que tienen lugar.

Datos a 25°C:

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (kJ/mol·K)	C_p (J/mol·K)
$H_2O (g)$	-241,8	0,1888	37,7
$H_4N_2 (g)$	95,4	0,2385	48,4
$N_2O_4 (g)$	11,1	0,3044	79,25
$H_6CN_2 (g)$	94,7	0,2786	71,1
$CO_2 (g)$	-393,5	0,2138	37,1
$N_2 (g)$	—	0,1916	29,1

La ecuación que permite calcular la variación de energía libre de Gibbs es:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

La entalpía de reacción, $\Delta_r H^\circ$, puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S^\circ]_{\text{reactivos}}$$

▪ Reacción (1)

$$\Delta_r H^\circ = \left[4 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 12 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[4 \text{ mol H}_6\text{CN}_2 \frac{94,7 \text{ kJ}}{\text{mol H}_6\text{CN}_2} + 5 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{11,1 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4} \right] = -4909,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[4 \text{ mol CO}_2 \frac{0,2138 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}_2} + 12 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{0,1888 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} + 9 \text{ mol N}_2 \frac{0,1916 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2} \right] - \left[4 \text{ mol H}_6\text{CN}_2 \frac{0,2786 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_6\text{CN}_2} + 5 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{0,3044 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2\text{O}_4} \right] = 2,2088 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -4909,9 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 2,2088 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}) = \mathbf{-5568,1 \text{ kJ}}$$

▪ Reacción (2)

$$\Delta_r H^\circ = \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[2 \text{ mol H}_4\text{N}_2 \frac{95,4 \text{ kJ}}{\text{mol H}_4\text{N}_2} + 1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{11,1 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4} \right]$$

$$\Delta_r H^\circ = -1169,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{0,1888 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} + 3 \text{ mol N}_2 \frac{0,1916 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2} \right] - \left[2 \text{ mol H}_4\text{N}_2 \frac{0,2786 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_4\text{N}_2} + 1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{0,3044 \text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2\text{O}_4} \right] = 0,5486 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -4909,9 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 0,5486 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}) = \mathbf{-1332,6 \text{ kJ}}$$

d) Determine la variación de energía libre de Gibbs total de la pila, sabiendo que el 37,5% de la mezcla se consume en la reacción (1).

En primer lugar se calcula la composición de la mezcla de fuel/oxidante = 1/1 :

$$\frac{50 \text{ g N}_2\text{O}_4}{100 \text{ g mezcla}} 2576 \text{ g mezcla} = 996 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

$$\frac{50 \text{ g fuel}}{100 \text{ g mezcla}} 2576 \text{ g mezcla} = 1288 \text{ g fuel}$$

Llamando:

$$x = \text{g H}_6\text{CN}_2$$

$$y = \text{g H}_4\text{N}_2$$

$$z = \text{g N}_2\text{O}_4$$

y teniendo en cuenta que el 37,5% de la mezcla se consume en la reacción (1), esta cantidad correspondería a todo el H₆CN₂ y al N₂O₄ que reaccionarían por esta vía:

$$\frac{37,5 \text{ g mezcla (reacción 1)}}{100 \text{ g mezcla (total)}} 2576 \text{ g mezcla (total)} = 966 \text{ g mezcla (reacción 1)}$$

$$2576 \text{ g} - 966 \text{ g} = 1610 \text{ g mezcla (reacción 2)}$$

$$x \text{ g H}_6\text{CN}_2 + x \text{ g H}_6\text{CN}_2 \frac{1 \text{ mol H}_6\text{CN}_2}{46 \text{ g H}_6\text{CN}_2} \frac{5 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{4 \text{ mol H}_6\text{CN}_2} \frac{92 \text{ g N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} = 996 \text{ g mezcla}$$

Se obtiene, $x = 276 \text{ g H}_6\text{CN}_2$

La masa de oxidante, N_2O_4 , consumido en la reacción 1 es:

$$966 \text{ g mezcla} - 276 \text{ g H}_4\text{N}_2 = 690 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

Sabiendo la masa total de oxidante se puede calcular el consumido en la reacción 2:

$$1288 \text{ g N}_2\text{O}_4 \text{ (total)} - 690 \text{ g N}_2\text{O}_4 \text{ (reacción 1)} = 598 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

A partir de esta masa de oxidante se obtiene la masa de fuel consumido en la reacción 2:

$$598 \text{ g N}_2\text{O}_4 \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92 \text{ g N}_2\text{O}_4} \frac{2 \text{ mol H}_4\text{N}_2}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4} \frac{32 \text{ g H}_4\text{N}_2}{1 \text{ mol H}_4\text{N}_2} = 416 \text{ g H}_4\text{N}_2$$

Como se observa la cantidad de fuel correspondiente a ambas reacciones es:

$$276 \text{ g H}_6\text{CN}_2 + 416 \text{ g H}_4\text{N}_2 \neq 1288 \text{ g mezcla}$$

lo que significa que queda fuel sin reaccionar.

La energía libre de Gibbs a 25°C es:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Reacción 1} \rightarrow 276 \text{ g H}_6\text{CN}_2 \frac{1 \text{ mol H}_6\text{CN}_2}{46 \text{ g H}_6\text{CN}_2} \frac{-5568,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_6\text{CN}_2} = -8352 \text{ kJ} \\ \text{Reacción 2} \rightarrow 416 \text{ g H}_4\text{N}_2 \frac{1 \text{ mol H}_4\text{N}_2}{46 \text{ g H}_4\text{N}_2} \frac{-1332,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_4\text{N}_2} = -8662 \text{ kJ} \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta_r G^\circ = -17014 \text{ kJ}$$

e) Determine ΔG a 117°C para cada reacción.

Las ecuaciones que proporcionan el valor de ΔG a 117°C son:

$$\Delta_r G^{117} = \Delta_r H^{117} - T \cdot \Delta_r S^{117} \rightarrow \begin{cases} \Delta_r H^{117} = \Delta_r H^\circ + \Sigma(n_i C_{pi} \Delta T) \\ \Delta_r S^{117} = \Delta_r S^\circ + \Sigma \left[n_i C_{pi} \ln \frac{T_{117}}{T_{25}} \right] \end{cases}$$

▪ Reacción (1)

El valor de $\Sigma(n_i C_{pi})$ es:

$$\Sigma(n_i C_{pi}) = \left[4 \text{ mol CO}_2 \frac{0,0371 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} + 12 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{0,0377 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 9 \text{ mol N}_2 \frac{0,0291 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol N}_2} \right] - \left[4 \text{ mol H}_6\text{CN}_2 \frac{0,0711 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_6\text{CN}_2} + 5 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{0,07925 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol N}_2\text{O}_4} \right] = 0,182 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

siendo, $\Delta T = 117^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 92^\circ\text{C} = 92\text{ K}$

$$\Delta_r H^{117} = -4909,9\text{ kJ} + (0,182\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 92\text{ K}) = -4893,2\text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^{117} = 2,2088\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} + \left[0,182\frac{\text{kJ}}{\text{K}} \ln \frac{(117+273)\text{ K}}{(25+273)\text{ K}} \right] = 2,258\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{117} = -4893,2\text{ kJ} + \left[(117+273)\text{ K} \cdot 2,258\frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right] = \mathbf{-5773,7\text{ kJ}}$$

▪ **Reacción (2)**

El valor de $\Sigma(n_i C_{pi})$ es:

$$\begin{aligned} \Sigma(n_i C_{pi}) = & \left[4\text{ mol H}_2\text{O} \frac{0,0377\text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} + 3\text{ mol N}_2 \frac{0,0291\text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2} \right] - \\ & - \left[2\text{ mol H}_4\text{N}_2 \frac{0,0484\text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_4\text{N}_2} + 1\text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{0,07925\text{ kJ}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2\text{O}_4} \right] = 0,062\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

siendo, $\Delta T = 117^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 92^\circ\text{C} = 92\text{ K}$

$$\Delta_r H^{117} = -1169,1\text{ kJ} + (0,062\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 92\text{ K}) = -1163,4\text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^{117} = 0,5486\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} + \left[0,062\frac{\text{kJ}}{\text{K}} \ln \frac{(117+273)\text{ K}}{(25+273)\text{ K}} \right] = 0,565\text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{117} = -1163,4\text{ kJ} + \left[(117+273)\text{ K} \cdot 0,565\frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right] = \mathbf{-1383,9\text{ kJ}}$$

La energía libre de *Gibbs* a 117°C es:

$$\left. \begin{aligned} \text{Reacción 1} \rightarrow 276\text{ g H}_6\text{CN}_2 \frac{1\text{ mol H}_6\text{CN}_2}{46\text{ g H}_6\text{CN}_2} \frac{-5773,7\text{ kJ}}{1\text{ mol H}_6\text{CN}_2} &= -8661\text{ kJ} \\ \text{Reacción 2} \rightarrow 416\text{ g H}_4\text{N}_2 \frac{1\text{ mol H}_4\text{N}_2}{46\text{ g H}_4\text{N}_2} \frac{-1383,9\text{ kJ}}{1\text{ mol H}_4\text{N}_2} &= -8995\text{ kJ} \end{aligned} \right\} \rightarrow \mathbf{\Delta_r G^{117} = -17656\text{ kJ}}$$

f) Suponiendo que el rendimiento total de la pila es del 70%, determine la energía eléctrica que puede obtenerse.

La energía útil que puede obtenerse de pila es suponiendo un rendimiento del 70% es:

$$-17656\text{ kJ} \frac{1\text{ mol H}_6\text{CN}_2}{46\text{ g H}_6\text{CN}_2} \frac{70\text{ kJ (útil)}}{1000\text{ kJ (teórico)}} = \mathbf{-12359\text{ kJ}}$$

36. El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Al quemar completamente 8 g del mencionado ácido se producen 11,7 g de dióxido de carbono y 4,8 g de agua. Si la misma cantidad de ácido se vaporiza a 150°C en un recipiente de 300 mL, en el que se ha hecho el vacío, la presión ejercida es de 7810 mm Hg.

a) Calcular las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico.

(Dato. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}$)

▪ Para obtener las fórmulas empírica y molecular del previamente se calcula la masa molar del mismo:

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del ácido láctico (AcL) a partir de su masa molar. Suponiendo que en estado gaseoso este se comporta como gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{8,0 \text{ g} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (150+273) \text{ K}}{7810 \text{ mmHg}\cdot 300 \text{ mL}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

▪ El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de CO_2 .

$$\frac{11,7 \text{ g CO}_2}{8,0 \text{ g AcL}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{90 \text{ g AcL}}{1 \text{ mol AcL}} = 3 \frac{\text{mol C}}{\text{mol AcL}}$$

▪ El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H_2O :

$$\frac{4,8 \text{ g H}_2\text{O}}{8,0 \text{ mg AcL}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{90 \text{ g AcL}}{1 \text{ mol AcL}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol AcL}}$$

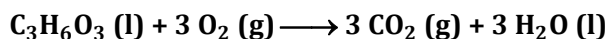
▪ El O contenido en el ácido láctico se determina por diferencia:

$$\frac{90 \text{ g AcL} - \left[3 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right] - \left[6 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right]}{1 \text{ mol AcL}} \text{ g O} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 3 \frac{\text{mol O}}{\text{mol AcL}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, y simplificando se obtiene que la empírica o sencilla es $(\text{CH}_2\text{O})_n$

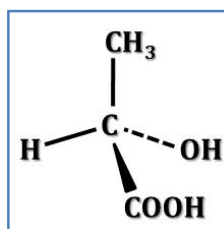
b) Ajustar la reacción de combustión.

La reacción de combustión del ácido láctico es:



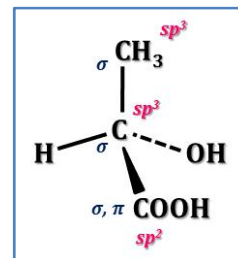
c) Escribir su fórmula estructural desarrollada.

Si el ácido láctico presenta actividad óptica, debe tener un C asimétrico. Teniendo en cuenta que también debe tener un grupo carboxilo, su fórmula estructural es:



d) Indicar razonadamente la hibridación y los tipos de enlace (σ y π) que se presentan en cada uno de los átomos de carbono.

- El átomo de C del grupo **CH₃**:
Presenta **hibridación sp³** y tiene **4 enlaces σ**
- El átomo de C del grupo **OH**:
Presenta **hibridación sp³** y tiene **4 enlaces σ**
- El átomo de C del grupo **COOH**:
Presenta **hibridación sp²** y tiene **3 enlaces σ y 1 enlace π**



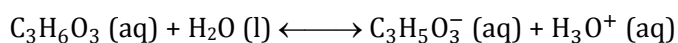
e) Calcular el grado de disociación α y el valor de la constante de disociación cuando se disuelven 0,6257 g ácido láctico (sólido puro) hasta un volumen total de disolución de 100 mL. Como dato adicional se utiliza un pH-metro que da una lectura de pH= 2,14.

En primer lugar se calcula la concentración de la disolución acuosa de ácido láctico:

$$\frac{0,6257 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{100 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{90 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{O}_3}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Si pH = 2,14; el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

El ácido láctico es un ácido débil que se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:



La tabla de concentraciones correspondiente a este equilibrio es:

	C ₃ H ₆ O ₃	C ₃ H ₅ O ₃ ⁻	H ₃ O ⁺
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	c - x	x	x

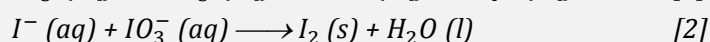
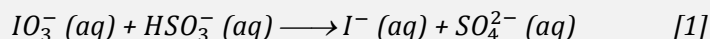
La constante de disociación es:

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]} = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(7,23 \cdot 10^{-3})^2}{(6,95 \cdot 10^{-2} - 7,24 \cdot 10^{-3})} = 8,4 \cdot 10^{-4}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]} = \frac{x}{c} = \frac{7,23 \cdot 10^{-3}}{6,95 \cdot 10^{-2}} = 0,104 \rightarrow 10,4\%$$

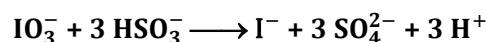
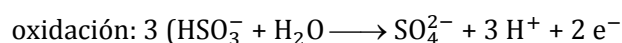
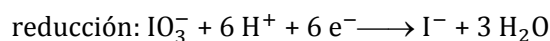
37. El NaIO_3 puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:



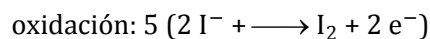
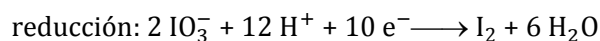
Una muestra de 10 mL de disolución de NaIO_3 cuya concentración es 10 g/L se trata con una cantidad estequiométrica de NaHSO_3 (s). A continuación se añade a la mezcla de la reacción anterior otra cantidad estequiométrica de NaIO_3 (aq) para producir la segunda reacción. Se pide:

a) Ajustar las dos reacciones redox.

La reacción [1]



La reacción [2]



b) El potencial estándar de la reacción [2] indicando qué especie se reduce y cuál se oxida.

Datos: $E^\circ (\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,2 \text{ V}$; $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$.

La especie que **se reduce** es el IO_3^- (cátodo) y la especie que **se oxida** es el I^- (ánodo).

El potencial estándar para la reacción [2] es:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ \rightarrow E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ \rightarrow E_{\text{pila}}^\circ = 1,2 \text{ V} - 0,535 \text{ V} = \mathbf{0,665 \text{ V}}$$

c) La masa de NaHSO_3 (s) que hace falta añadir en la primera etapa.

El número de moles de NaIO_3 contenidos en la disolución de concentración 10 g/L es:

$$10 \text{ mL disolución} \frac{10 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ L disolución}} \frac{1 \text{ mol NaIO}_3}{198 \text{ g NaIO}_3} \frac{1 \text{ L disolución}}{10^3 \text{ mL disolución}} = 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaIO}_3$$

Relacionando NaIO_3 con NaHSO_3 :

$$5,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaIO}_3 \frac{3 \text{ mol NaHSO}_3}{1 \text{ mol NaIO}_3} \frac{104 \text{ g NaHSO}_3}{1 \text{ mol NaHSO}_3} = \mathbf{0,16 \text{ g NaHSO}_3}$$

d) El volumen de disolución de NaIO_3 que es necesario añadir en la segunda etapa.

Relacionando la etapa 1 con la 2:

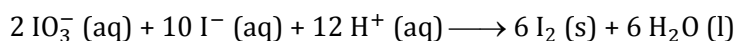
$$5,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol IO}_3^- (\text{etapa 1}) \frac{1 \text{ mol I}^- (\text{etapa 1})}{1 \text{ mol IO}_3^-} \frac{2 \text{ mol IO}_3^- (\text{etapa 2})}{10 \text{ mol I}^- (\text{etapa 1})} = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol IO}_3^- (\text{etapa 2})$$

Relacionando IO_3^- con la disolución:

$$1,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol IO}_3^- \frac{1 \text{ mol NaIO}_3}{1 \text{ mol IO}_3^-} \frac{198 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ mol NaIO}_3} \frac{1 \text{ L disolución}}{10 \text{ g NaIO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L disolución}$$

e) Razonar si en la segunda reacción la entropía aumenta o disminuye.

Como se observa en la reacción [2]



se pasa de una disolución acuosa a la formación de un sólido, el sistema se ordena, por tanto, la **entropía** en esta reacción **disminuye**.

f) Calcular ΔG° de la reacción [2] indicando el significado de esta variable.

Dato. $F = 96500 \text{ C/mol}$.

La relación entre ΔG° y el potencial de la pila, E_{pila}° , viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 10 \text{ mol} \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol}} 0,665 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -641,7 \text{ kJ}$$

ΔG° representa la fracción de energía del sistema que puede ser convertida en trabajo útil.

g) Calcular $\Delta_f G^\circ$ de la especie IO_3^- en kJ/mol.

Datos. $\Delta_f G^\circ \text{ I}^- (\text{aq}) = -51,57 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f G^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = -237,1 \text{ kJ/mol}$.

La energía libre de reacción, $\Delta_r G^\circ$, puede calcularse a partir de las energías libres de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r G^\circ = \Sigma [v_i G_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i G_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Aplicado a la reacción [2]:

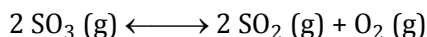
$$-641,7 \text{ kJ} = \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-237,1 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[2 \text{ mol IO}_3^- \cdot \Delta_f G^\circ + 10 \text{ mol I}^- \frac{-51,57 \text{ kJ}}{\text{mol I}^-} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_f G^\circ (\text{IO}_3^-) = -132,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(O.Q.N. Luarda 2005)

38. El SO_3 (g) se disocia a 127°C mediante un proceso endotérmico, en SO_2 (g) y O_2 (g), estableciéndose un equilibrio. En un recipiente de 20 litros a 127°C se introducen 4 moles de SO_3 produciéndose una disociación del 30%. Se pide:
a) Las concentraciones molares de cada gas en el equilibrio.

El SO_3 se disocia según el equilibrio:



Planteando la tabla de moles correspondiente en función del grado de disociación, α :

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SO}_3] = \frac{n(1 - \alpha)}{V} = \frac{4 \text{ mol} (1 - 0,3)}{20 \text{ L}} = \mathbf{0,14 \text{ M}}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{n\alpha}{V} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 0,3}{20 \text{ L}} = \mathbf{0,06 \text{ M}}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n\alpha}{2V} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 0,3}{2 \cdot 20 \text{ L}} = \mathbf{0,03 \text{ M}}$$

b) La presión total y parcial de cada gas.

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

Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son:

$$p_{\text{SO}_3} = (0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (127+273) \text{ K} = \mathbf{4,59 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = (0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (127+273) \text{ K} = \mathbf{1,97 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = (0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (127+273) \text{ K} = \mathbf{0,98 \text{ atm}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton la presión total de la mezcla es:

$$p_t = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = (4,59+1,97+0,98) \text{ atm} = \mathbf{7,45 \text{ atm}}$$

c) Las constantes K_c y K_p a 127°C .

La constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(0,06)^2 (0,03)}{(0,14)^2} = \mathbf{5,5 \cdot 10^{-3}}$$

La constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} = \frac{(1,97)^2 (0,98)}{(4,59)^2} = \mathbf{0,181}$$

d) Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura). ¿Qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio?

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Según *Boyle*, **al reducir el volumen** a un tercio del valor inicial ($20/3 = 6,67$ L) la presión se hace el triple. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya el número de moléculas de gas para que así disminuya la presión. **El equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_3 .**

La nueva tabla de moles es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	4 (1 - 0,3)	4·0,3	$\frac{1}{2}$ (4·0,3)
$n_{\text{transformado}}$	—	x	$\frac{1}{2}$ x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	2,8 + x	1,2 - x	0,6 - $\frac{1}{2}$ x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$5,5 \cdot 10^{-3} = \frac{(1,2 - x)^2 (0,6 - 0,5x)}{(2,8 + x)^2} 6,67$$

Como se observa, se trata de obtener un polinomio de grado 3, en el que una solución aceptable es $x = 0,308$ mol.

Las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando $V = 6,67$ L son:

$$[\text{SO}_3] = \frac{(2,8 + 0,308) \text{ mol}}{6,67 \text{ L}} = \mathbf{0,466 \text{ M}}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{(1,2 - 0,308) \text{ mol}}{6,67 \text{ L}} = \mathbf{0,134 \text{ M}}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{(0,6 - 0,154) \text{ mol}}{6,67 \text{ L}} = \mathbf{0,067 \text{ M}}$$

e) Razonar que condición debe cumplir la temperatura para que la reacción de disociación tenga lugar de forma espontánea.

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular el valor de la energía libre de *Gibbs*:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

Se trata de una reacción endotérmica ($\Delta_r H > 0$) en la que aumenta el desorden ($\Delta_r S > 0$) ya que hay más moles de gas en los productos que en los reactivos. La reacción se hace espontánea a temperaturas altas, ya entonces se cumple que:

$$T \cdot \Delta_r S > \Delta_r H \quad \longrightarrow \quad T > \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S} \quad \longrightarrow \quad \Delta_r G < 0 \quad (\text{proceso espontáneo})$$

f) Deducir el orden de reacción a partir de los siguientes datos:

- Si la concentración de SO_3 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_2 y O_2) la velocidad de reacción disminuye a la mitad.
- Si la concentración de SO_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y O_2) la velocidad de reacción aumenta cuatro veces.
- Si la concentración de O_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y SO_2) la velocidad de reacción no cambia.

La ecuación general de velocidad del proceso es:

$$r = k [SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z$$

$$\text{Experimento 1} \rightarrow r_1 = k [4 SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z = \frac{1}{2} r$$

$$\text{Experimento 2} \rightarrow r_2 = k [SO_3]^x [4 SO_2]^y [O_2]^z = 4 r$$

$$\text{Experimento 3} \rightarrow r_3 = k [SO_3]^x [SO_2]^y [4 O_2]^z = r$$

Relacionando el experimento 1 con la ecuación general se obtiene:

$$\frac{r_1}{r} \rightarrow \frac{k [4 SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z}{k [SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z} = \frac{\frac{1}{2} r}{r} \quad \longrightarrow \quad x = -\frac{1}{2}$$

Relacionando el experimento 2 con la ecuación general se obtiene:

$$\frac{r_2}{r} \rightarrow \frac{k [SO_3]^x [4 SO_2]^y [O_2]^z}{k [SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z} = \frac{4 r}{r} \quad \longrightarrow \quad y = 1$$

Relacionando el experimento 3 con la ecuación general se obtiene:

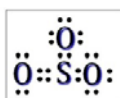
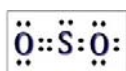
$$\frac{r_3}{r} \rightarrow \frac{k [SO_3]^x [SO_2]^y [4 O_2]^z}{k [SO_3]^x [SO_2]^y [O_2]^z} = \frac{r}{r} \quad \longrightarrow \quad z = 0$$

El orden de reacción es:

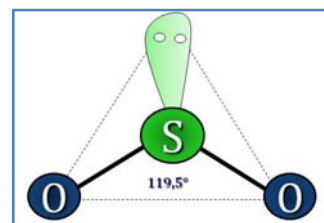
$$(x + y + z) = (-\frac{1}{2} + 1 + 0) = \frac{1}{2}$$

g) Dibuje las estructuras de Lewis de los óxidos de azufre, indicando y justificando la geometría molecular de cada uno de ellos.

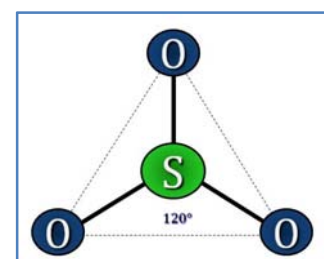
Las estructuras de Lewis del SO_2 y SO_3 son, respectivamente:



▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_2 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 3$ por lo que su disposición es triangular y su geometría es **ANGULAR** ya que sólo hay dos ligandos unidos al átomo central. El ángulo de enlace es algo menor de 120° debido a la repulsión que provoca el par de electrones solitario que hay sobre el átomo de azufre.



▪ De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el SO_3 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 3$ por lo que su disposición y su geometría es **TRIANGULAR**. Los ángulos de enlace son de 120° .



(O.Q.N. Luarca 2005)

39. En 1959 el bioquímico español Severo Ochoa (1905-1993), recibió el premio Nobel de Fisiología y Medicina por su contribución al desciframiento del código genético.

a) El código genético se puede equiparar a un diccionario molecular que establece una equivalencia entre los nucleótidos del ARN y los aminoácidos que componen las proteínas. Es un código universal que está organizado en tripletes o codones, de forma que cada aminoácido está codificado por tres nucleótidos. Teniendo en cuenta que existen 4 nucleótidos diferentes (adenina, A; citosina, C; guanina, G y uracilo, U) y que su combinación en grupos de 3 genera 64 tripletes diferentes que codifican 20 aminoácidos, el código genético está degenerado: un mismo aminoácido puede estar codificado por más de un triplete.

Supongamos que en un planeta de nuestra galaxia se han encontrado proteínas que contienen 216 aminoácidos diferentes, que los ácidos nucleicos están formados por 5 nucleótidos diferentes y que el código genético está organizado en tripletes. ¿Bastará con 5 nucleótidos diferentes para codificar los 216 aminoácidos?

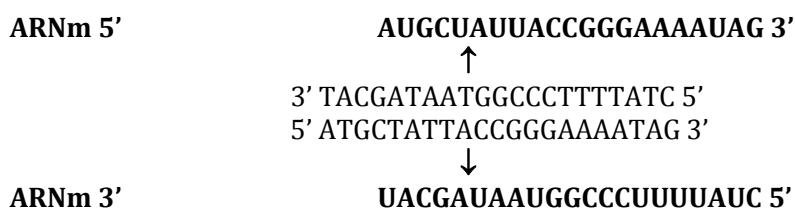
Existen 5 nucleótidos diferentes y el código genético está organizado en tripletes, por lo que 3 nucleótidos codifican un aminoácido. Por tanto, tendríamos $5^3 = 125$ tripletes diferentes. Si tenemos 216 aminoácidos diferentes, el número de tripletes es inferior al de aminoácidos, por lo que **con 5 nucleótidos no podríamos codificar los 216 aminoácidos.**

b) Severo Ochoa descubrió el enzima ARN polimerasa (llamada inicialmente polinucleótido fosforilasa), que cataliza la síntesis de ARN, molécula intermediaria entre el ADN y las proteínas. Dado el siguiente fragmento de ADN:

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'

5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

b1) Deducir la secuencia de ribonucleótidos del ARN mensajero (ARNm) que se obtiene de cada una de las hebras de ADN, teniendo en cuenta que la síntesis de ARNm se produce en la dirección 5'→3' y que el apareamiento de bases es A → U, T → A y C → G.



b2) A partir de las secuencias de ARNm obtenidas en el apartado anterior y utilizando el código genético, escribir la secuencia de aminoácidos de los polipéptidos que se obtienen, teniendo en cuenta que el proceso de traducción se produce en la dirección 5'→3', que al extremo 5' le corresponde el extremo amino terminal (-NH₂) y al 3', el carboxi terminal (-COOH).

ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAUAUAG 3'

↓

Polipéptido NH₂- Met - Leu - Leu - Pro - Gly - Lys - COOH

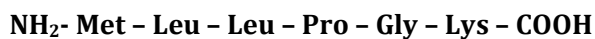
ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

↓

Polipéptido COOH - Arg - Ser - Phe - Leu - NH₂

b3) En la síntesis del ARNm, una de las hebras de ADN actúa como molde y se transcribe (hebra codificadora), mientras que la otra actúa como hebra estabilizadora. Sabiendo que la secuencia de ADN propuesta se traduce a un polipéptido de 6 aminoácidos, escribir el polipéptido correcto e indicar cuál es la hebra de ADN que se transcribe.

El polipéptido correcto es:



Por tanto, la hebra que actúa como molde y que se transcribe es:



hebra que se transcribe



Código genético

Primera base	Segunda base	Tercera base			
		U	C	A	G
U	U	Phe	Phe	Leu	Leu
	C	Ser	Ser	Ser	Ser
	A	Tyr	Tyr	STOP	STOP
	G	Cys	Cys	STOP	Trp
C	U	Leu	Leu	Leu	Leu
	C	Pro	Pro	Pro	Pro
	A	His	His	Gln	Gln
	G	Arg	Arg	Arg	Arg
A	U	Ile	Ile	Ile	Met
	C	Thr	Thr	Thr	Thr
	A	Asn	Asn	Lys	Lys
	G	Ser	Ser	Arg	Arg
G	U	Val	Val	Val	Val
	C	Ala	Ala	Ala	Ala
	A	Asp	Asp	Glu	Glu
	G	Gly	Gly	Gly	Gly

Codón iniciación: AUG

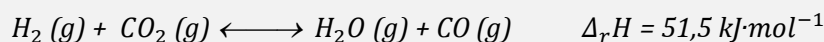
Codones finalización: UAA, UAG, UGA

Códigos aminoácidos:

Phe: fenilalanina; Leu: leucina; Ser: serina; Tyr: tirosina; Cys: cisteína; Trp: triptófano; Pro: prolina; His: histidina; Gln: glutamina; Arg: arginina; Ile: isoleucina; Met: metionina; Thr: treonina; Asn: asparragina; Lys: lisina; Val: valina; Ala: alanina; Asp: aspartato; Glu: glutamato; Gly: glicina

(O.Q.N. Luarca 2005)

40. Considérese el siguiente equilibrio químico, a 1259,15 K:



a) Explique el efecto que tendrían sobre dicho equilibrio los siguientes efectos:

- a1) Una disminución de la temperatura: se desplaza a la derecha.
 se desplaza a la izquierda.
 no se altera.
 no puede saberse con estos datos.
- a2) Un aumento del volumen: se desplaza a la derecha.
 se desplaza a la izquierda.
 no se altera.
 no puede saberse con estos datos.
- a3) Un aumento de la presión: se desplaza a la derecha.
 se desplaza a la izquierda.
 no se altera.
 no puede saberse con estos datos.
- a4) La presencia de un catalizador: se desplaza a la derecha.
 se desplaza a la izquierda.
 no se altera.
 no puede saberse con estos datos.

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a1) Si se produce una **disminución de la temperatura** de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la temperatura, es decir en el sentido en el que produzca calor. Como se trata de un proceso endotérmico **el equilibrio se desplaza a la izquierda.**

a2) Según *Boyle*, al **aumentar el volumen** la presión se hace menor. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas para que así suba la presión. Como existe el mismo número de moléculas gaseosas en reactivos y productos el sistema no se ve afectado por los cambios de volumen o presión. **El equilibrio no se altera.**

a3) Si se produce un **aumento de presión** de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya el número de moléculas de gas para que así suba la presión. Como existe el mismo número de moléculas gaseosas en reactivos y productos el sistema no se ve afectado por los cambios de volumen o presión. **El equilibrio no se altera.**

a4) La presencia de un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como la inversa lo que hace que el equilibrio se alcance en menos tiempo sin que el sistema se vea afectado. **El equilibrio no se altera.**

b) Si se mezclan 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2 , a 1259,15 K y, una vez alcanzado el equilibrio, el análisis revela que la mezcla contiene 0,557 mol de H_2O y 0,557 mol de CO . ¿Cuál sería el valor de la constante de equilibrio? ¿Tendría el mismo valor a una temperatura de 958 K? Razone la respuesta.

Construyendo la tabla de moles correspondiente:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$n_{inicial}$	1	1	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1 - x$	$1 - x$	x	x

Si la mezcla en equilibrio contiene 0,557 moles de H_2O y de CO :

$$x = 0,557 \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad (1 - x) = 0,443 \text{ mol } H_2 \text{ y } CO_2$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{\frac{(0,557)^2}{V^2}}{\frac{(0,443)^2}{V^2}} = \mathbf{1,58}$$

Si desciende la temperatura hasta 958 K, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la temperatura, es decir en el sentido en el que produzca calor. Como se trata de un proceso endotérmico **el equilibrio se desplaza a la formación de H_2 y CO_2** . Por este motivo, las cantidades de H_2 y CO_2 se harán mayores y las de H_2O y CO menores. **La constante de equilibrio disminuye.**

Como en este equilibrio se cumple que $K_c = K_p$ ya que $\Delta v = 0$, otra forma de calcularlo es mediante la ecuación de *van't Hoff*:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\ln \frac{1,58}{K_{p_1}} = \frac{51,5}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{958} - \frac{1}{1259,15} \right] \quad \longrightarrow \quad K_{p_1} = \mathbf{0,337}$$

c) Explique cualitativa, y cuantitativamente, qué ocurriría si se mezclasen 3 mol de CO_2 y 1 mol de H_2 , a 1259,15 K. ¿Cuál sería la composición de la mezcla en el equilibrio?

Como solo hay reactivos el sistema debe desplazarse hacia la derecha para que estén presentes todas las especies y se alcance el equilibrio:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$n_{inicial}$	1	3	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1 - x$	$3 - x$	x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$1,58 = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{(1-x)(3-x)}{V^2}} \longrightarrow x = 0,81 \text{ mol}$$

La mezcla en equilibrio está formada por:

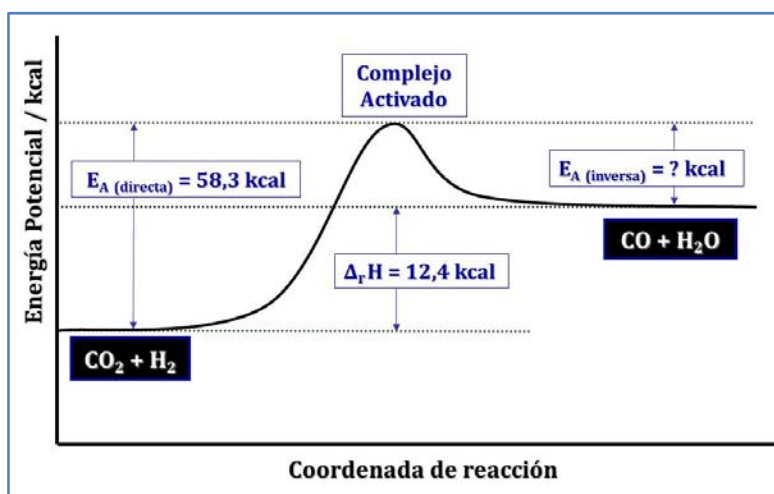
0,810 mol de CO y 0,810 mol H₂O

(3 - 0,810) mol = 2,190 mol CO₂

(1 - 0,810) mol = 0,190 mol H₂

d) Si la reacción se explica considerando un mecanismo concertado en una sola etapa, y la entalpía de activación fuera, $\Delta H = 58,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, represente gráficamente el perfil de la reacción. Calcule la entalpía de activación de la reacción inversa.

Teniendo en cuenta que se trata de un proceso endotérmico ($\Delta_r H^\circ = 51,5 \text{ kJ} = 12,4 \text{ kcal}$), la representación gráfica correspondiente a las energías de activación de la reacción propuesta es la siguiente:



Como se observa:

$$\Delta_r H^\circ = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$$

$$12,4 \text{ kcal} = 58,3 \text{ kcal} - E_{A(\text{inversa})} \longrightarrow E_{A(\text{inversa})} = 45,9 \text{ kcal}$$

(O.Q.N. Vigo 2006)

41. El ácido fórmico, HCO_2H , tiene una constante de disociación, $K_a = 2,0 \cdot 10^{-4}$
 a) Calcule el $\text{p}K_a$ del ácido fórmico.

El $\text{p}K_a$ de un ácido se define como:

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \longrightarrow \quad \text{p}K_a = -\log (2,0 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,70}$$

b) ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa 0,10 M de ácido fórmico?

La ecuación química correspondiente a la ionización del ácido fórmico en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = c - x$$

siendo c la concentración inicial de HCO_2H .

La constante de acidez del ácido fórmico es:

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (4,5 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,35}$$

c) Si se añaden 4 litros de agua a 1 litro de esta disolución, ¿cuál será el nuevo valor del pH?

Después de añadir 4 L de H_2O a la disolución anterior, suponiendo volúmenes aditivos, la nueva concentración de la disolución es:

$$c = \frac{1 \text{ L HCO}_2\text{H } 0,1 \text{ M}}{(1+4) \text{ L disolución}} = \frac{0,1 \text{ mol HCO}_2\text{H}}{1 \text{ L HCO}_2\text{H } 0,1 \text{ M}} = 0,02 \text{ M}$$

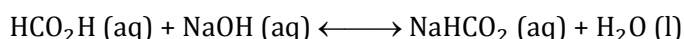
Procediendo de forma idéntica al apartado anterior, se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

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

d) Si se añaden 5 mL de sosa 1,0 M, a 20 mL de una disolución 0,50 M de ácido fórmico ¿cuál será el pH de la disolución obtenida?

Si se añade disolución de NaOH tiene lugar la reacción cuya ecuación química es:



El pH después de la reacción depende de cuáles sean las sustancias existentes en ese instante.

El número de mmoles de ambos reactivos es:

$$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ mL HCO}_2\text{H } 0,5 \text{ M} \frac{0,5 \text{ mmol HCO}_2\text{H}}{1 \text{ mL HCO}_2\text{H } 0,5 \text{ M}} = 10 \text{ mmol HCO}_2\text{H} \\ 5 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M} \frac{1,0 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M}} = 5 \text{ mmol NaOH} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{10 \text{ mmol HCO}_2\text{H}}{5 \text{ mmol NaOH}} = 2$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo cual quiere decir que **reactivo limitante** es el **NaOH** y que sobra HCO₂H. Además, se forma NaHCO₂, por tanto, en el punto final se tiene una mezcla formada por un ácido débil (HCO₂H) y una sal de dicho ácido (NaHCO₂), es decir, una **disolución reguladora ácida**.

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones en la disolución resultante son:

$$C_a = \frac{10 \text{ mmol HCO}_2\text{H} - 5 \text{ mmol NaOH}}{(20+5) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol HCO}_2\text{H}}{1 \text{ mmol NaOH}} = 0,2 \text{ M}$$

$$C_s = \frac{5 \text{ mmol NaOH}}{(20+5) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol NaHCO}_2}{1 \text{ mmol NaOH}} = 0,2 \text{ M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	HCO ₂ H	HCO ₂ ⁻	H ₃ O ⁺
C _{inicial}	C _a	C _s	—
C _{transformado}	x	—	—
C _{formado}	—	x	x
C _{equilibrio}	C _a - x	C _s + x	x

En el equilibrio se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$(C_a - x) \approx C_a \quad \text{y} \quad (C_s + x) \approx C_s$$

Teniendo en cuenta ambas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \longrightarrow K_a = \frac{C_s}{C_a} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Sustituyendo los valores dados:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \frac{0,2}{0,2} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \longrightarrow \text{pH} = -\log (2,0 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,70}$$

e) Si a la disolución del apartado 4, se le añaden otros 5 mL de sosa 1,0 M, ¿cuál será el nuevo valor del pH? Escribir el equilibrio que se produce.

En este caso la cantidad de NaOH añadida es:

$$10 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M} \frac{1,0 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M}} = 10 \text{ mmol NaOH}$$

El número de mmoles de ambos reactivos es:

$$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ mL HCO}_2\text{H } 0,5 \text{ M} \frac{0,5 \text{ mmol HCO}_2\text{H}}{1 \text{ mL HCO}_2\text{H } 0,5 \text{ M}} = 10 \text{ mmol HCO}_2\text{H} \\ 5 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M} \frac{1,0 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 1,0 \text{ M}} = 5 \text{ mmol NaOH} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{10 \text{ mmol HCO}_2\text{H}}{10 \text{ mmol NaOH}} = 1$$

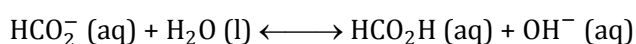
Como se observa, se trata de cantidades estequiométricas, es decir, que reaccionan completamente y no sobra nada de ninguno de los reactivos. El pH de la disolución lo proporciona la sustancia formada, NaHCO₂, una sal de ácido débil y base fuerte, por tanto se tiene una **hidrólisis básica**.

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante es:

$$\frac{10 \text{ mmol NaOH} \frac{1 \text{ mmol NaHCO}_2}{1 \text{ mmol NaOH}}}{(20+10) \text{ mL disolución}} = 0,333 \text{ M}$$

El ion Na⁺ no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion HCO₂⁻ se hidroliza produciendo iones OH⁻ según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{HCO}_2^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo c la concentración inicial de NaHCO₂.

La constante de basicidad del ion formiato es:

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_2^-]} = \frac{x^2}{c - x}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del formiato se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_b(\text{HCO}_2^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_2\text{H})} \longrightarrow K_b(\text{HCO}_2^-) = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 5,0 \cdot 10^{-11}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-11} \cdot 0,333} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

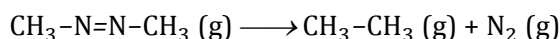
$$\text{pOH} = -\log(4,1 \cdot 10^{-6}) = 5,39 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,39 = \mathbf{8,61}$$

(O.Q.N. Vigo 2006)

42. El diazometano, $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$, se descompone en etano, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, y nitrógeno, N_2 . Si la presión inicial es 360 mmHg y, transcurridos 400 s, asciende a 363,6 mm Hg.

a) ¿Cuál es la fracción de diazometano descompuesta?

La ecuación química correspondiente a la descomposición del diazometano es:



Las presiones son:

	$\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	N_2
p (t = 0 s)	360	—	—
p (t = 400 s)	360 - x	x	x

De acuerdo con la ley de Dalton de las mezclas gaseosas, la presión total para t = 400 s es:

$$p_t = p_{\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3} + p_{\text{CH}_3\text{-CH}_3} + p_{\text{N}_2}$$

Sustituyendo las presiones dadas:

$$363,6 = (360 - x) + x + x \longrightarrow x = 3,6 \text{ mmHg}$$

La fracción de diazometano descompuesta viene dada por la relación entre las presiones de diazometano transformado al cabo de 400 s y la presión inicial:

$$\frac{p_{\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3} \text{ (transformado)}}{p_{\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3} \text{ (inicial)}} = \frac{3,6 \text{ mmHg}}{360 \text{ mmHg}} = 0,01 \rightarrow \mathbf{1\%}$$

b) Calcule la constante de velocidad de la reacción de descomposición, supuesta de primer orden.

La ecuación de velocidad correspondiente a una cinética de primer orden es:

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \longrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad \text{integrando se obtiene} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Escribiendo la ecuación en términos presiones:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -kt \longrightarrow \ln \frac{(366-3,6) \text{ mmHg}}{366 \text{ mmHg}} = -k(400 \text{ s})$$

Se obtiene, $k = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

c) ¿Cuál es el periodo de vida media, $t_{1/2}$, del diazometano?

El periodo de vida media, $t_{1/2}$, es el tiempo que transcurre hasta la muestra inicial, p_0 , se hace la mitad, $p_0/2$.

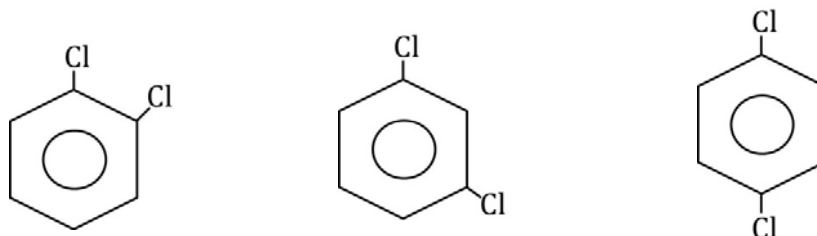
Aplicado a la ecuación de velocidad:

$$\ln \frac{p}{p_0/2} = -k t_{1/2} \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \longrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \mathbf{2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}}$$

43. Teniendo en cuenta que en la estructura molecular del benceno, todos los átomos de carbono son equivalentes, (eje de simetría de orden seis):

a1) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: $C_6H_4Cl_2$? Dibújense sus estructuras moleculares. ¿Qué simetría conserva cada isómero?

Existen 3 isómeros:



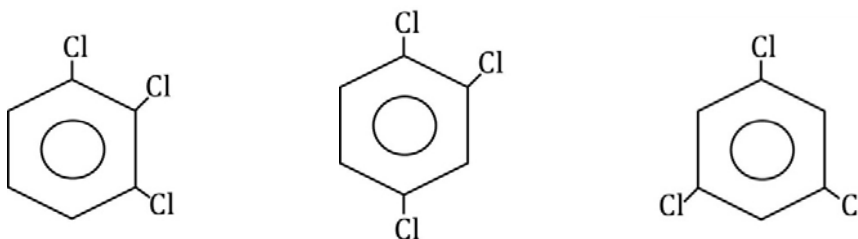
1,2-diclorobenceno

1,3-diclorobenceno

1,4-diclorobenceno

a2) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: $C_6H_3Cl_3$? Dibújense sus estructuras moleculares. ¿Cuál es el de mayor simetría?

Existen 3 isómeros:



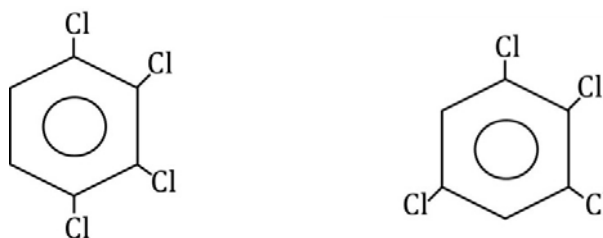
1,2,3-triclorobenceno

1,2,4-triclorobenceno

1,3,5-triclorobenceno

a3) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: $C_6H_2Cl_4$? Dibújense sus estructuras moleculares. ¿Cuál es el de mayor simetría?

Existen 2 isómeros:



1,2,3,4-tetraclorobenceno

1,2,3,5-tetraclorobenceno

a4) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: C_6HCl_5 ? Dibújense sus estructuras moleculares. ¿Cuál es su orden de simetría?

No presenta isómeros ya que el átomo de hidrógeno puede estar unido a cualquiera de los átomos de carbono del anillo.

a5) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: C_6Cl_6 ? Dibújense sus estructuras moleculares. ¿Cuál es su orden de simetría?

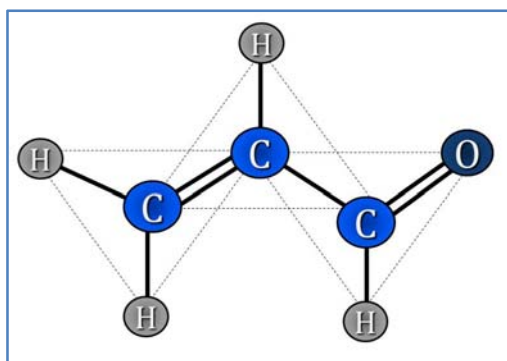
No presenta isómeros ya que todos los átomos unidos a los átomos de carbono de anillo son átomos de cloro.

a6) ¿A partir de qué orbitales atómicos deben ser construidos los orbitales π del benceno?

De los **orbitales 2p** de los átomos de carbono.

b) Considérese la molécula del aldehído: $H_2C=CH-CHO$

b1) ¿Qué núcleos atómicos se encuentran en el mismo plano?



Los átomos de carbono y el átomo de oxígeno tienen **hibridación sp^2** lo que hace que tengan disposición triangular con ángulos de aproximadamente 120° .

Esta disposición triangular obligada por los dobles enlaces hace que la geometría global del compuesto sea plana lo que motiva que **todos los núcleos se encuentren en el mismo plano**.

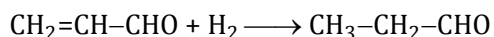
b2) ¿Qué hibridación debe considerarse para cada uno de los átomos de carbono? ¿Y para el átomo de oxígeno?

Como se observa en la figura anterior, la geometría triangular de los **átomos de carbono** viene determinada por la **hibridación sp^2** que presentan.

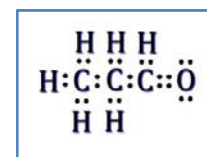
El **átomo de oxígeno** al formar un enlace doble también presenta **hibridación sp^2** .

b3) Si se adiciona una molécula de H_2 sobre el enlace $C=C$, ¿qué compuesto se obtiene? Nombre y dibújese la estructura del mismo.

La adición de una molécula de H_2 al enlace $C=C$ hace que se forme un aldehído saturado:

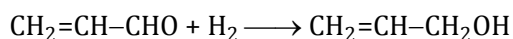


El compuesto formado es el **propanal** cuya estructura es:

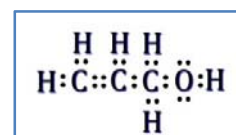


b4) Si se adiciona una molécula de H_2 sobre el enlace $C=O$, ¿qué compuesto se obtiene? Nómbrase y dibújese la estructura del mismo.

La adición de una molécula de H_2 al enlace $C=O$ hace que se forme un alcohol insaturado:



El compuesto formado es el **2-propen-1-ol** cuya estructura es:

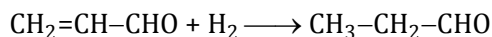


c) Con los datos de la tabla adjunta, calcúlese la entalpía de reacción de las dos reacciones precedentes.

Datos. Energías medias de enlace:

Enlace	C=C	C-C	C=O	C-O	C-H	O-H	H-H
Energía (kJ·mol ⁻¹)	612	348	743	360	413	391	436

- Reacción de hidrogenación del enlace C=C:



A la vista de las estructuras anteriormente expuestas y considerando que las energías de enlaces son negativas (se desprende energía al formar un enlace y se absorbe para romperlo), la variación de entalpía asociada a dicha reacción es:

La variación de entalpía asociada a una reacción también se puede calcular a partir de las energías de enlace mediante la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (2 E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=O}}) - (E_{\text{C-C}} + E_{\text{C=C}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=O}} + E_{\text{H-H}}) = \\ &= (E_{\text{C-C}} + 2 E_{\text{C-H}}) - (E_{\text{C=C}} + E_{\text{H-H}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \left[1 \text{ mol C-C} \frac{-348 \text{ kJ}}{\text{mol C-C}} + 2 \text{ mol C-H} \frac{-413 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} \right] - \\ &\quad - \left[1 \text{ mol C=C} \frac{-612 \text{ kJ}}{\text{mol C=C}} + 1 \text{ mol H-H} \frac{-436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right] = \mathbf{-126 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

- Reacción de hidrogenación del enlace C=O:



Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (E_{\text{C-C}} + E_{\text{C=C}} + 5 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}) - (E_{\text{C-C}} + E_{\text{C=C}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=O}} + E_{\text{H-H}}) = \\ &= (E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}) - (E_{\text{C=O}} + E_{\text{H-H}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \left[1 \text{ mol C-H} \frac{-413 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} + 1 \text{ mol C-O} \frac{-360 \text{ kJ}}{\text{mol C-O}} + 1 \text{ mol O-H} \frac{-391 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}} \right] - \\ &\quad - \left[1 \text{ mol C=O} \frac{-743 \text{ kJ}}{\text{mol C=O}} + 1 \text{ mol H-H} \frac{-436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right] = \mathbf{15 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

44. Una muestra de un hidrocarburo, que pesó 25,93 mg y ocupaba 11,25 cm³ a 25°C y 1 atm, se mezcló con 102,5 cm³ de oxígeno en las mismas condiciones. Se hizo saltar una chispa y, tras la combustión, el gas residual resultante fue una mezcla de oxígeno y dióxido de carbono, ocupando un volumen de 80 cm³, en las mismas condiciones de presión y temperatura que la mezcla inicial. Al pasar la mezcla gaseosa a través de un absorbente, que eliminó totalmente el dióxido de carbono, el volumen se redujo a 35 cm³.

a) Calcule la composición molar porcentual de la mezcla inicial y de la mezcla gaseosa resultante de la combustión.

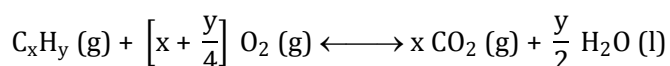
La mezcla inicial está formada por:

11,25 cm³ hidrocarburo y 102,5 cm³ de oxígeno. De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Por tanto, la composición molar porcentual de la mezcla inicial es:

$$\frac{11,25 \text{ cm}^3 \text{ hidrocarburo}}{11,25 \text{ cm}^3 \text{ hidrocarburo} + 102,5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2} 100 = \mathbf{9,9\% \text{ hidrocarburo}}$$

$$\frac{102,5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{11,25 \text{ cm}^3 \text{ hidrocarburo} + 102,5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2} 100 = \mathbf{90,1\% \text{ O}_2}$$

La ecuación química correspondiente a la combustión del hidrocarburo es:



La mezcla gaseosa resultante está formada por CO₂ y el O₂ en exceso. Al pasarla por un absorbente se elimina el CO₂, por tanto, se puede escribir que:

$$V_{\text{CO}_2} + V_{\text{O}_2 (\text{exceso})} = 80 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{O}_2 (\text{exceso})} = 35 \text{ cm}^3 \quad \longrightarrow \quad V_{\text{CO}_2} = 45 \text{ cm}^3$$

La composición molar porcentual de la mezcla resultante es:

$$\frac{45 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{80 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} 100 = \mathbf{56,3\% \text{ CO}_2}$$

$$\frac{35 \text{ cm}^3 \text{ O}_2}{80 \text{ cm}^3 \text{ mezcla}} 100 = \mathbf{43,7\% \text{ O}_2}$$

b) Calcule la cantidad de agua formada.

El volumen de O₂ consumido determina la cantidad de H₂O formada:

$$V_{\text{O}_2 (\text{total})} = V_{\text{O}_2 (\text{consumido})} + V_{\text{O}_2 (\text{exceso})}$$

$$V_{\text{O}_2 (\text{consumido})} = (102,5 - 35) \text{ cm}^3 = 67,5 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{O}_2 (\text{consumido})} = V_{\text{O}_2 (\text{consumido CO}_2)} + V_{\text{O}_2 (\text{consumido H}_2\text{O})}$$

$$V_{\text{O}_2 (\text{consumido H}_2\text{O})} = (67,5 - 45) \text{ cm}^3 = 22,5 \text{ cm}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O₂ gastado en formar H₂O es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,5 \text{ cm}^3}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol O}_2$$

La masa de H₂O formada es:

$$9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{0,033 \text{ g H}_2\text{O}}$$

c) Halle la fórmula molecular del hidrocarburo.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO₂ formado es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 45 \text{ cm}^3}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2$$

La relación entre el número de moles de CO₂ y de H₂O formados permite obtener la relación molar entre C e H:

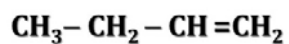
$$\frac{1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O}}{1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol C}} \longrightarrow \text{fórmula empírica: } (\text{CH}_2)_n$$

Para obtener el valor de n es necesario calcular la masa molar de hidrocarburo. Considerando comportamiento ideal:

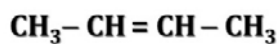
$$M = \frac{25,93 \text{ mg} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 11,25 \text{ cm}^3} \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 56,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{56,3 \text{ g hidrocarburo}}{1 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 2 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}} = 4 \longrightarrow \text{fórmula molecular: } \mathbf{C_4H_8}$$

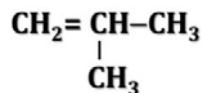
d) Proponga cuatro compuestos que respondan a dicha fórmula.



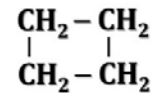
1-buteno



2-buteno



isobuteno



ciclobutano

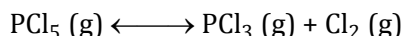
(O.Q.N. Córdoba 2007)

45. Se introduce 1 mol de PCl_5 en una cámara vacía estableciéndose el equilibrio a 250°C y 2 atm. El gas en el equilibrio contiene 40,7 % de Cl_2 en volumen.

a) ¿Cuáles son las presiones parciales, expresadas en bar, de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio?

Dato. 1 atm = 1,013 bar.

La ecuación química correspondiente al equilibrio es:



De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar lo que permite obtener la correspondiente fracción molar. Por tanto, según la estequiometría de la reacción, las fracciones molares de la mezcla en equilibrio son:

$$y_{\text{PCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = 0,407$$

$$y_{\text{PCl}_5} = 1 - (y_{\text{Cl}_2} + y_{\text{PCl}_3}) = 0,407 \longrightarrow y_{\text{PCl}_5} = 0,186$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las mezclas gaseosas:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ atm} \frac{1,013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} 0,407 = \mathbf{0,825 \text{ bar}}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p \cdot y_{\text{PCl}_5} = 2 \text{ atm} \frac{1,013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} 0,186 = \mathbf{0,377 \text{ bar}}$$

b) Calcule K_p a 250°C .

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$K_{p(\text{bar})} = \frac{(0,825)^2}{0,377} = \mathbf{1,81}$$

$$K_{p(\text{atm})} = \frac{(2 \cdot 0,407)^2}{2 \cdot 0,186} = \mathbf{1,78}$$

c) Si la mezcla gaseosa se expande hasta 0,2 atm manteniendo constante la temperatura, calcule:

c1) El % de PCl_5 que se disociará en el equilibrio.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_t = (n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$			

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo

$$1,78 = 0,2 \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \mathbf{0,984} \rightarrow \mathbf{98,4\%}$$

c2) La presión parcial de Cl₂ en equilibrio tras añadir 1 mol de PCl₃.

Si a la mezcla en equilibrio se le añade 1 mol de PCl₃, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el PCl₃ añadido, es decir, hacia la formación de PCl₅.

Como inicialmente existía 1 mol de PCl₅ y el grado de disociación es 0,948 el número de moles de cada componente de la mezcla es:

$$n_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ mol} \cdot 0,984 = 0,984 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_3} = (1 \text{ mol} \cdot 0,984) + 1 \text{ mol} = 1,984 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 1 \text{ mol} (1-0,984) = 0,052 \text{ mol}$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	0,052	1,948	0,948
n _{transformado}	—	x	x
n _{formado}	x	—	—
n _{equilibrio}	0,052 + x	1,948 - x	0,948 - x
n _t	(0,52 + x) + (1,948 - x) + (0,948 - x) = 2,948 - x		

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$1,78 = 0,2 \frac{(1,948-x) (0,948-x)}{(2,948-x) (2,948-x)} \frac{(0,052+x)}{(2,948-x)} \quad \longrightarrow \quad x = 0,017 \text{ mol}$$

La presión parcial del Cl₂ es:

$$p_{\text{Cl}_2} = 0,2 \text{ atm} \frac{(0,948-0,017) \text{ mol}}{(2,948-0,017) \text{ mol}} = \mathbf{0,064 \text{ atm}}$$

d) Si la mezcla gaseosa, correspondiente al equilibrio inicial, se mantiene a la presión de 2 atm y se eleva la temperatura a 487°C, ¿cuál será la nueva composición de la mezcla en equilibrio? (ΔH = 172,2 kJ·mol⁻¹, e independiente de la temperatura) (Dato. R = 8,314 kJ·mol⁻¹·K⁻¹)

Previamente, mediante la ecuación de *van't Hoff*, es preciso calcular el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de 487°C:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{1,78} = \frac{172,2}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{(250+273)} - \frac{1}{(487+273)} \right] \quad \longrightarrow \quad K_{p_2} = 4,11 \cdot 10^5$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$4,11 \cdot 10^5 = 2 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad \longrightarrow \quad \alpha \approx 1 \rightarrow 100\%$$

Al elevar la temperatura y tratarse de un proceso endotérmico, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la temperatura, es decir hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 lo que hace que la constante de equilibrio sea muy elevada. Por este motivo, como se observa, el PCl_5 se disocia totalmente y **no se alcanza el equilibrio**.

(O.Q.N. Córdoba 2007)

46. Calcular el pH de:

a) Una disolución (500 mL) de ácido acético (CH_3COOH) 0,1 M que contiene 2 g de acetato sódico (NaCH_3COO) y $4 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido clorhídrico.

(Datos: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; masa molecular del $\text{NaCH}_3\text{COO} = 82$)

El HCl reacciona con el NaCH_3COO según la siguiente ecuación química:



Los mmoles en la disolución son:

$$2 \text{ g NaCH}_3\text{COO} \frac{1 \text{ mol NaCH}_3\text{COO}}{82 \text{ g NaCH}_3\text{COO}} \frac{10^3 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO}}{1 \text{ mol NaCH}_3\text{COO}} = 24,4 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO}$$

$$500 \text{ mL CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ M}} = 50 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$$

$$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \frac{10^3 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol HCl}} = 4,0 \text{ mmol HCl}$$

La relación molar es:

$$\frac{4,0 \text{ mmol HCl}}{24,4 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO}} = 0,16$$

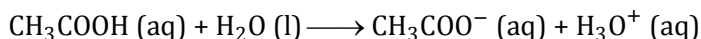
Como se observa, la relación molar es menor que 1, lo cual quiere decir que **reactivo limitante** es el **HCl** y que sobra NaCH_3COO . Además, se forma CH_3COOH , por tanto, en el punto final se tiene una mezcla formada por un ácido débil (CH_3COOH) y una sal de dicho ácido (NaCH_3COO), es decir, una **disolución reguladora ácida**.

Considerando que en la mezcla no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones en la disolución resultante son:

$$C_s = \frac{24,4 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO} - 4,0 \text{ mmol HCl} \frac{1 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO}}{1 \text{ mmol HCl}}}{500 \text{ mL disolución}} = 0,041 \text{ M}$$

$$C_a = \frac{50 \text{ mmol CH}_3\text{COOH} + 4,0 \text{ mmol HCl} \frac{1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mmol HCl}}}{500 \text{ mL disolución}} = 0,108 \text{ M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:



La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
Cinicial	C_a	C_s	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	$C_a - x$	$C_s + x$	x

En el equilibrio se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$(C_a - x) \approx C_a \quad \text{y} \quad (C_s + x) \approx C_s$$

Teniendo en cuenta ambas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \longrightarrow K_a = \frac{C_s}{C_a} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

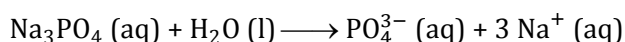
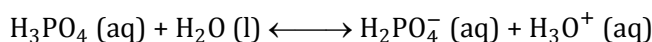
Sustituyendo los valores dados:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,108}{0,041} = 4,74 \cdot 10^{-5} \text{ M} \longrightarrow \text{pH} = -\log(4,74 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,32}$$

b) Una disolución obtenida mediante la mezcla de 30 mL de H_3PO_4 0,3 M con 40 mL de Na_3PO_4 0,5 M y diluida con agua a 100 mL.

(Datos. $\text{p}K_1 = 2,16$; $\text{p}K_2 = 7,13$; $\text{p}K_3 = 12,3$)

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:



El PO_4^{3-} procedente del Na_3PO_4 reacciona con el H_3PO_4 de acuerdo con la ecuación:



Los mmoles en la disolución son:

$$30 \text{ mL } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 0,3 M } \frac{0,3 \text{ mmol } \text{H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mL } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 0,3 M}} = 9 \text{ mmol } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$40 \text{ mL } \text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ 0,5 M } \frac{0,5 \text{ mmol } \text{Na}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mL } \text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ 0,5 M}} = 20 \text{ mmol } \text{Na}_3\text{PO}_4$$

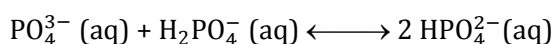
La relación molar es:

$$\frac{20 \text{ mmol } \text{Na}_3\text{PO}_4}{9 \text{ mmol } \text{H}_3\text{PO}_4} = 2,2$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo cual quiere decir que **reactivo limitante** es el H_3PO_4 y que sobra Na_3PO_4 .

	PO_4^{3-}	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
mmol _{inicial}	20	9	—	—
mmol _{final}	11	—	9	9

Se vuelve a tener una reacción ácido-base entre el PO_4^{3-} sobrante (base) y el H_2PO_4^- formado (ácido) cuya ecuación es:



La relación molar es:

$$\frac{11 \text{ mmol PO}_4^{3-}}{9 \text{ mmol H}_2\text{PO}_4^-} = 1,2$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo cual quiere decir que **reactivo limitante** es el H_2PO_4^- y que sobra PO_4^{3-} .

	PO_4^{3-}	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
mmol _{inicial}	11	9	9
mmol _{final}	2	—	9+18

Considerando el equilibrio:



Puesto que todos los reactantes se encuentran en el mismo volumen final, pueden utilizarse milimoles en lugar de concentraciones finales para sustituirlos en la expresión:

$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_3 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por (-1) se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{pH} = \text{p}K_3 + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \longrightarrow \text{pH} = 12,3 + \log \frac{2}{27} = \mathbf{11,17}$$

c) Una disolución 10^{-5} M de HBO_2 .

(Dato. $K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$)

Se trata de una disolución acuosa de un ácido muy débil y diluido por lo que es necesario tener en cuenta los H_3O^+ suministrados por el H_2O .

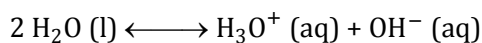
El equilibrio correspondiente a la disociación del HBO_2 viene dado por la siguiente ecuación:



cuya constante de ionización es:

$$K_a = \frac{[\text{BO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBO}_2]}$$

Análogamente, para el H_2O se tiene:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

El balance de materia para el HBO_2 es:

$$[\text{HBO}_2]_0 = [\text{HBO}_2] + [\text{BO}_2^-]$$

El balance de cargas (condición de electroneutralidad) es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{BO}_2^-]$$

Del balance de cargas y del producto iónico del agua se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{BO}_2^-] \\ K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \end{array} \right\} \longrightarrow [\text{BO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Del balance de materia y la ecuación anterior se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{HBO}_2]_0 = [\text{HBO}_2] + [\text{BO}_2^-] \\ [\text{BO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{array} \right\} \longrightarrow [\text{HBO}_2] = [\text{HBO}_2]_0 - \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

Teniendo en cuenta que la siguiente aproximación no conduce a un error significativo:

$$[\text{HBO}_2]_0 \gg \left([\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \longrightarrow [\text{HBO}_2] \approx [\text{HBO}_2]_0$$

Sustituyendo en la expresión de K_a se obtiene:

$$K_a = \frac{\left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBO}_2]} \longrightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w}{[\text{HBO}_2]}$$

Sustituyendo:

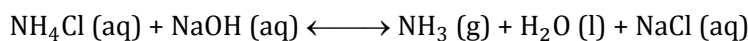
$$6,4 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-14}}{10^{-5}} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,3 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6,89}$$

d) Una disolución acuosa (900 mL) en la que se ha recogido el amoníaco producido al tratar una disolución que contenía 1,5 g de cloruro amónico con exceso de hidróxido sódico.

(Dato. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre NH_4Cl y NaOH es:



Como existe exceso de NaOH el NH_4Cl es el **reactivo limitante** que determina la cantidad de NH_3 formado. Por tanto, la concentración de la disolución acuosa de NH_3 obtenida es:

$$\frac{1,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{900 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,031 \text{ M}$$

El NH_3 en disolución acuosa está disociado según la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-]$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación de la constante de equilibrio queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,031} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(7,5 \cdot 10^{-4}) = 3,13 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,13 = \mathbf{10,87}$$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

47. Para los pares redox: $E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$; $E^\circ (\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}) = 0,68 \text{ V}$. Calcúlese:
 a) La reacción espontánea que tendrá lugar en la pila formada uniendo ambos electrodos.

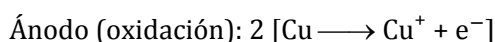
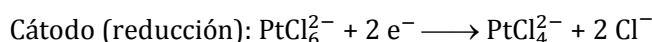
Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

$$\Delta G < 0$$

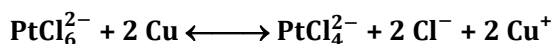
La relación entre ΔG y el potencial de la pila, E_{pila} , viene dado por la expresión:

$$\Delta G = -nFE_{\text{pila}}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Reacción global:



El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}}^\circ - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ \quad \rightarrow \quad E_{\text{pila}}^\circ = 0,68 \text{ V} - 0,521 \text{ V} = \mathbf{0,159 \text{ V}}$$

Como $E_{\text{pila}}^\circ > 0$, la reacción propuesta es **espontánea**.

b) La constante de equilibrio de dicha reacción a 25°C.

La variación de energía libre de Gibbs para una reacción viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Cuando el sistema está en equilibrio, se cumple que $\Delta G = 0$, por tanto:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

La relación entre ΔG° y E_{pila}° viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$$

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K \end{array} \right\} \quad \rightarrow \quad \ln K = \frac{nFE_{\text{pila}}^\circ}{RT}$$

Sustituyendo:

$$\ln K = \frac{2 (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) (0,159 \text{ V})}{(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = 12,38 \quad \rightarrow \quad K = \mathbf{2,4 \cdot 10^5}$$

c) E_{pila} y ΔG a 25°C , cuando las concentraciones de las diferentes especies son:

$$[\text{PtCl}_6^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}; [\text{Cu}^+] = 10^{-3} \text{ M}; [\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}; [\text{PtCl}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

¿Es espontánea la reacción en estas condiciones?

La ecuación de Nernst permite calcular E_{pila} en condiciones diferentes a las estándar

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

$$E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}} = E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{PtCl}_4^{2-}] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{PtCl}_6^{2-}]} =$$

$$= 0,68 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(2 \cdot 10^{-5}) (10^{-3})^2}{10^{-2}} = 0,937 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Cu}^+]} = 0,521 \text{ V} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{10^{-3}} = 0,343 \text{ V}$$

El valor de E_{pila} es:

$$E_{pila} = E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} \longrightarrow E_{pila} = 0,937 \text{ V} - 0,343 \text{ V} = \mathbf{0,594 \text{ V}}$$

La variación de energía libre es:

$$\Delta G = -nFE_{pila} \longrightarrow \Delta G = -2 (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) (0,594 \text{ V}) = \mathbf{-1,15 \cdot 10^5 \text{ J}}$$

Como $\Delta G < 0$, la **reacción es espontánea en esas condiciones.**

d) Los valores de ΔH° y ΔS° en el rango de temperatura 0 a 100°C .

$T (^\circ\text{C})$	0	50	75	100
$K 10^{-5}$	4,8	1,368	0,838	0,548

Dato. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cuando el sistema está en equilibrio, se cumple que $\Delta G = 0$, por tanto:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

La relación entre ΔG° y ΔH° y ΔS° viene dada por la siguiente expresión:

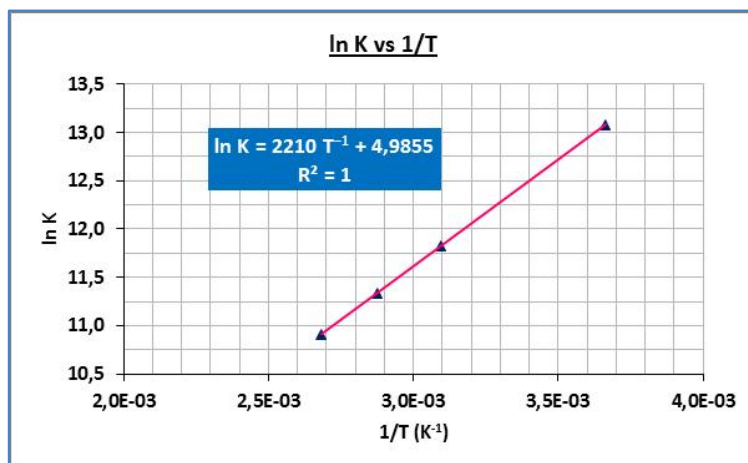
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -RT \ln K \\ \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \end{array} \right\} \longrightarrow \ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Representando gráficamente $\ln K$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente proporciona el valor de ΔH° y cuya ordenada el valor de ΔS° .

$\ln K$	$\ln (4,8 \cdot 10^5)$	$\ln (1,368 \cdot 10^5)$	$\ln (0,838 \cdot 10^5)$	$\ln (0,548 \cdot 10^5)$
$1/T$	$1/(0+273)$	$1/(50+273)$	$1/(75+273)$	$1/(100+273)$



De la representación gráfica se obtiene que:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pendiente} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} = 2210 \text{ K} \\ \text{ordenada} = \frac{\Delta S^\circ}{R} = 4,9855 \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H^\circ = -2210 \text{ K} \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = -18,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ = 4,9855 \frac{8,314 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 41,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right.$$

e) Cantidad de PtCl_4^{2-} , en gramos, que se habrá formado cuando hayan pasado 8 faradays de corriente.

Dato. $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De acuerdo con la ley de *Faraday* y teniendo en cuenta la semirreacción del apartado a) correspondiente a la reducción del PtCl_6^{2-} :

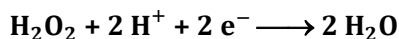
$$8 F \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 F} \frac{1 \text{ mol } \text{PtCl}_4^{2-}}{2 \text{ mol } e^-} \frac{337 \text{ g } \text{PtCl}_4^{2-}}{1 \text{ mol } \text{PtCl}_4^{2-}} = 1348 \text{ g } \text{PtCl}_4^{2-}$$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

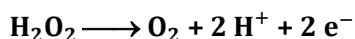
48. En las tablas de potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox (en medio ácido) se encuentran los siguientes valores: $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$ $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$.

a) Escribe las semirreacciones ajustadas que muestran el comportamiento del agua oxigenada como oxidante y como reductora.

- Como **oxidante**, el H_2O_2 se reduce a H_2O :

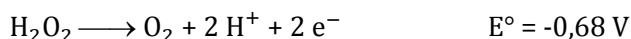
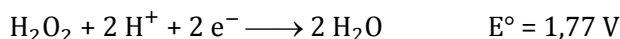


- Como **reductor**, el H_2O_2 se oxida a O_2 :



b) ¿Es espontánea la descomposición del H_2O_2 ? Justifícalo.

A partir de las reacciones:



se obtiene la reacción de descomposición del H_2O_2 :



Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que $\Delta G^\circ < 0$ y la relación entre ΔG° y E_{pila}° viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$$

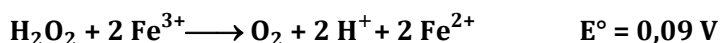
Como en la reacción propuesta $E^\circ > 0$, entonces $\Delta G^\circ < 0$, por tanto, **la reacción de descomposición del H_2O_2 es espontánea.**

c) ¿Cómo puede explicarse que el agua oxigenada sea un producto corriente, que permanece sin descomponerse durante tiempos bastante largos?

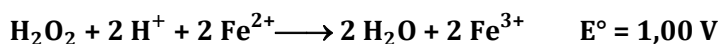
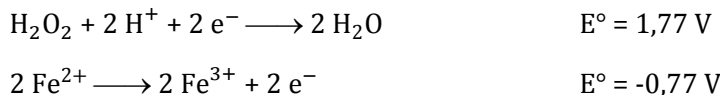
El agua oxigenada se descompone naturalmente, pero la reacción es muy lenta: **H_2O_2 es metaestable.**

2. El potencial estándar del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es 0,77 V. Demuestra que la presencia de iones Fe^{3+} puede favorecer la descomposición del agua oxigenada mediante otra reacción, y que posteriormente, la especie reducida formada pueda regenerar Fe^{3+} por acción de otra molécula de H_2O_2 , actuando el Fe^{3+} como catalizador.

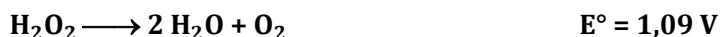
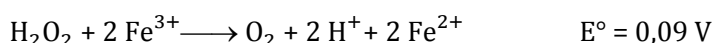
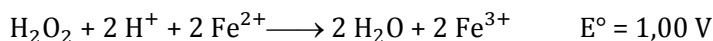
Teniendo en cuenta que el potencial estándar del par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $E^\circ = 0,68 \text{ V}$, es menor que el correspondiente al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0,77 \text{ V}$, el H_2O_2 es capaz de reducir al Fe^{3+} a Fe^{2+} de acuerdo con la reacción:



Por otra parte, como el potencial estándar del par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,77 \text{ V}$, es mayor que el correspondiente al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0,77 \text{ V}$, si se añade más H_2O_2 , esta sustancia es capaz de oxidar al Fe^{2+} formado en la reacción anterior a Fe^{3+} de acuerdo con la reacción:



Sumando las dos reacciones, se obtiene la reacción global:



Como se puede observar, el Fe^{3+} formado en la primera reacción se consume en la segunda por lo que no afecta a la reacción global y se puede decir que **el Fe^{3+} actúa como catalizador** en la descomposición del H_2O_2 .

3. Se ha realizado la descomposición del agua oxigenada en presencia de iones Fe^{3+} a temperatura constante. Para ello se utilizó una muestra de 10,0 mL de una concentración $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (se considera que el volumen V de la disolución acuosa de peróxido de hidrogeno se mantiene constante y que el volumen molar de un gas a esa temperatura es $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Se añadió el catalizador y se anotaron a diversos instantes t el volumen de oxígeno $V(\text{O}_2)$ desprendido. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

t / min	0	5	10	15	20	30
$V(\text{O}_2) \text{ formado} / \text{mL}$	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,26

a) Obtén la concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ restante ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a partir de los volúmenes de oxígeno de la tabla, para cada uno de los valores de t .

Relacionando el volumen de O_2 formado con los moles de H_2O_2 descompuestos para un tiempo de 5 min:

$$\frac{1,56 \text{ mL O}_2}{0,01 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{24,0 \text{ L O}_2} \cdot \frac{1 \text{ L O}_2}{10^3 \text{ mL O}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = \frac{0,013 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{\text{L disolución}}$$

La concentración de H_2O_2 sobrante es:

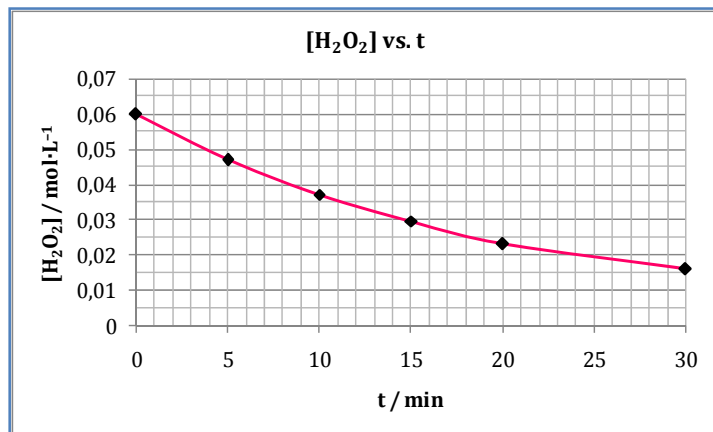
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sobrante}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{consumido}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sobrante}} = (0,060 - 0,013) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Procediendo de igual forma con los tiempos restantes se obtiene la siguiente tabla:

t/min	0	5	10	15	20	25
$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,0600	0,0470	0,0372	0,0296	0,0232	0,0162

b) Representa los valores de $[H_2O_2]$ restante en función del tiempo en el papel cuadriculado. Comentario: Las escalas de ambos ejes deben ser claramente legibles y su tamaño debe permitir una cómoda lectura.



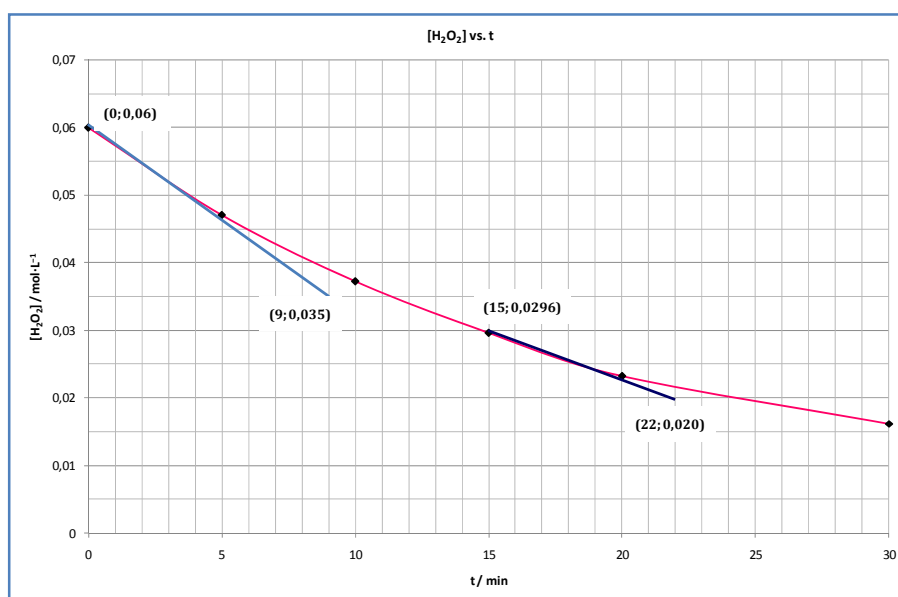
c) Escribe la definición de la velocidad de descomposición del H_2O_2 (velocidad instantánea o diferencial).

La velocidad de descomposición del H_2O_2 se define como la cantidad de esta sustancia que desaparece por unidad de tiempo:

$$r = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

d) Deduce de la curva anterior el valor de la velocidad de desaparición del H_2O_2 (expresada en $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) a $t_0 = 0$ y a $t_{15} = 15$ min.

La velocidad de desaparición a un tiempo dado se obtiene calculando la pendiente de la recta tangente a la curva en ese punto en la gráfica $[H_2O_2]$ vs. t.



Mirando la gráfica, la pendiente de la recta que pasa por el punto $t = 0$ min es:

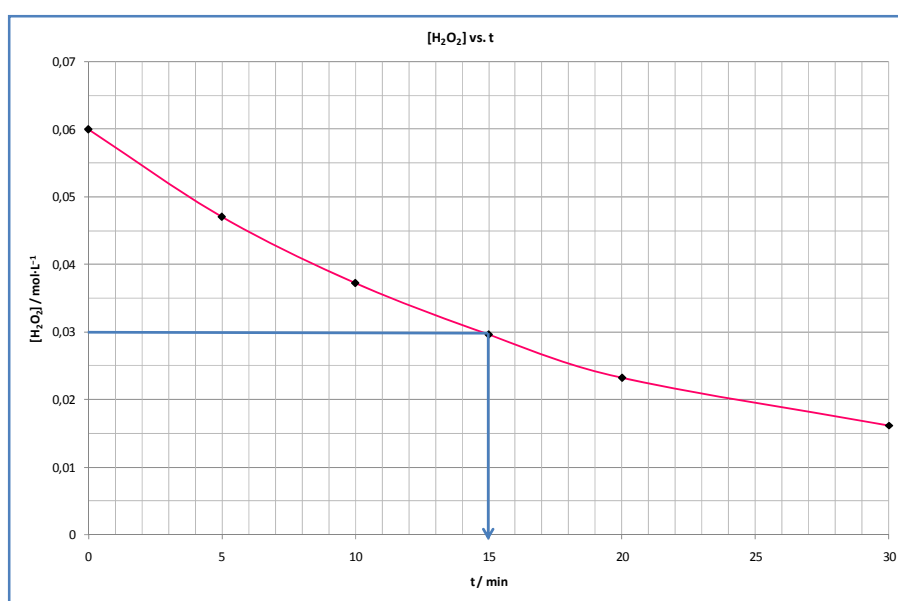
$$r_0 = - \frac{(0,035 - 0,060) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(9 - 0) \text{ min}} = 0,0278 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Análogamente, velocidad a $t = 15$ min es:

$$r_{15} = - \frac{(0,020 - 0,0296) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(22 - 15) \text{ min}} = 0,0137 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

e) Determina el tiempo o periodo de semirreacción.

El tiempo de semirreacción se define como el tiempo necesario para que la concentración inicial ($0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) se reduzca a la mitad ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

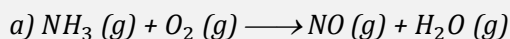


A partir de la gráfica puede observarse que la concentración de H_2O_2 se reduce a la mitad ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) cuando $t_{1/2} = 15 \text{ min}$.

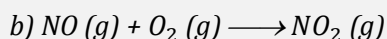
(O.Q.N. Castellón 2008)

49. Desde el momento en que se pone en marcha la síntesis de Haber-Bosch para la fabricación del amoníaco, el ácido nítrico se prepara por el método Ostwald. El proceso consta de tres etapas:

a) Combustión catalítica del amoníaco para formar NO. El amoníaco mezclado con aire, se pone en contacto con el catalizador sólido, que es una malla de platino con un 10% de rodio, a 800°C y 1 atm.



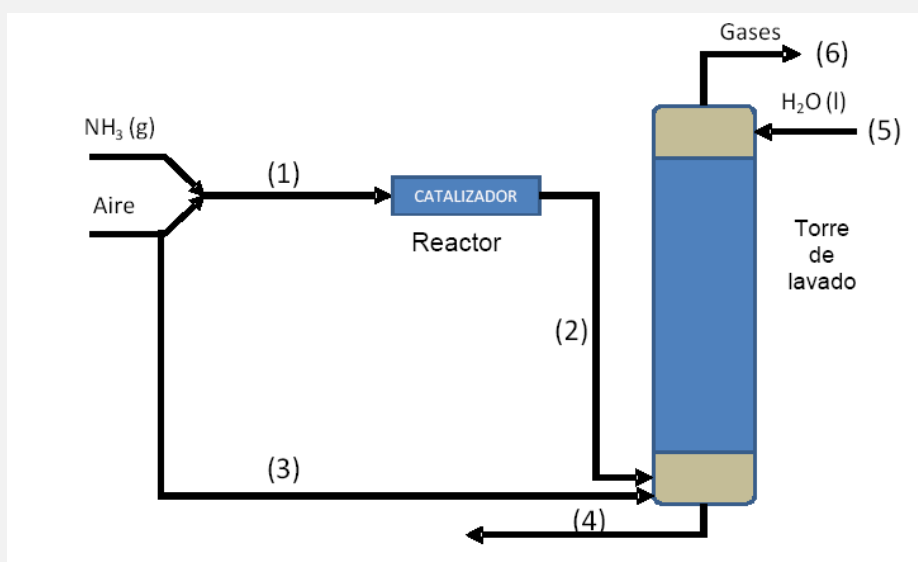
b) Oxidación del NO a NO₂. Con nuevo aporte de aire el NO se oxida a NO₂.



c) En presencia de agua el NO₂ se dismuta en HNO₃ y NO. El proceso tiene lugar al ponerse en contacto con agua el NO₂, en torres de lavado. El NO producido se oxida a NO₂ y sigue las mismas transformaciones.

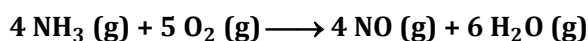
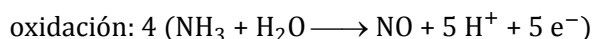


El diagrama de flujo simplificado es el siguiente:

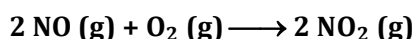


a) Escribe las reacciones ajustadas (a), (b) y (c) correspondientes a cada una de las tres etapas.

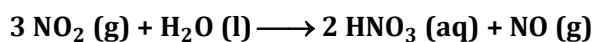
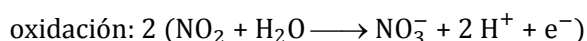
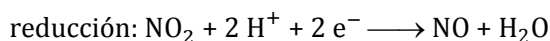
Se trata de reacciones de oxidación-reducción. El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción a) es:



El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción b) es:

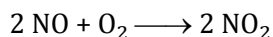


El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción c) es:

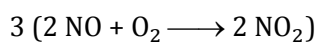


b) Escribe una reacción química global ajustada para las etapas (b) y (c).

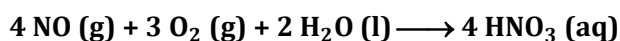
Las ecuaciones químicas correspondientes a las etapas b) y c) son:



Como la especie NO_2 producida en la reacción b) se consume en la reacción c) si se multiplica cada una de las ecuaciones por el coeficiente adecuado se puede eliminar esta especie de la reacción global:

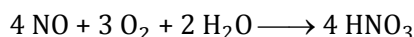


Sumando ambas ecuaciones y simplificando se obtiene:

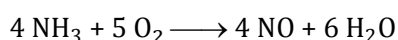


c) Escribe una reacción química ajustada correspondiente al proceso global. Considera que el vapor de agua producido en la etapa (a) condensa en la torre de lavado y toda el agua es líquida.

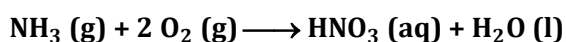
Teniendo en cuenta que la ecuación química correspondiente a la reacción global de las etapas b) y c) es:



y la correspondiente a la etapa a) es:



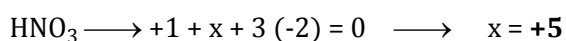
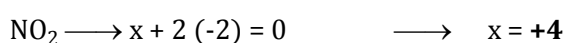
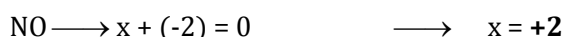
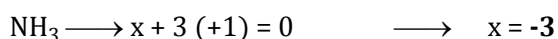
Sumando ambas ecuaciones y simplificando se obtiene:



2. Contesta a las siguientes preguntas:

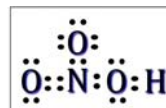
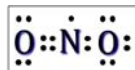
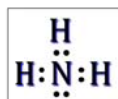
a) Indica el estado de oxidación del nitrógeno en los compuestos: NH_3 , NO , NO_2 , HNO_3 .

En todos los compuestos el número de oxidación del H es +1 y del O es -2, de acuerdo con esto el estado de oxidación de N en ellos es:

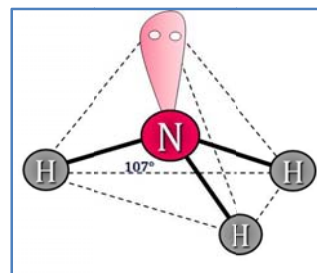


b) Dibuja las estructuras de Lewis de los compuestos anteriores y su forma, justificando los ángulos de enlace.

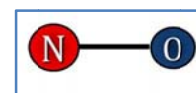
Las estructuras de Lewis de las especies propuestas son:



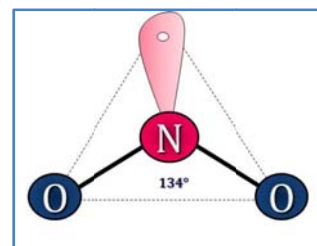
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3E a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 4$ por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es **PIRAMIDAL** con **ángulos de enlace inferiores a $109,5^\circ$** debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitario situado sobre el átomo de nitrógeno.



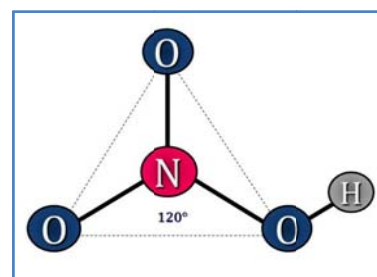
De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AXE_3 a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 4$ por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría es **LINEAL** ya que solo hay dos átomos en la especie. El **ángulo de enlace es de 180°** .



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 3$ por lo que su disposición es triangular y su geometría es **ANGULAR** ya que solo hay dos átomos unidos al átomo central. El **ángulo de enlace es superior a 120°** debido a la pequeña repulsión que ejerce el electrón desapareado situado sobre el átomo de nitrógeno.



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el HNO_3 es una sustancia cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_3 a la que corresponde un número estérico $(m+n) = 3$ por lo que su disposición y geometría es **TRIANGULAR**. Los **ángulos de enlace son de 120°** .



3. En un proceso industrial, la corriente gaseosa (1), mezcla de amoníaco y aire, que entra en el reactor, tiene un caudal de $8118,0 \text{ m}^3/\text{h}$ y una densidad de $1020,7 \text{ g}/\text{m}^3$ a 1 atm y 57°C .
a) Calcula la masa molecular media de esta corriente gaseosa.

Considerando comportamiento ideal, la masa molecular media se puede calcular aplicando la ecuación de estado modificada de los gases ideales:

$$M = \frac{(1020,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (57+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = 27,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) Expresa la composición de esta corriente gaseosa (1) (amoníaco, oxígeno y nitrógeno) en % en volumen y en % en masa. Aire: 80% N₂ y 20% O₂ en volumen.

Considerando que la mezcla contiene 100 moles contiene $\begin{cases} x \text{ moles de NH}_3 \\ 0,8 (100 - x) \text{ moles de N}_2 \\ 0,2 (100 - x) \text{ moles de O}_2 \end{cases}$

y aplicando el concepto de masa molar:

$$\frac{x \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g}}{\text{mol}} + 0,8 (100 - x) \text{ mol N}_2 \frac{28 \text{ g}}{\text{mol}} + 0,2 (100 - x) \text{ mol O}_2 \frac{32 \text{ g}}{\text{mol}}}{100 \text{ mol}} = 27,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Se obtiene, $x = 10 \text{ mol}$

La composición de la mezcla es $\begin{cases} 10 \text{ moles de NH}_3 \\ 72 \text{ moles de N}_2 \\ 18 \text{ moles de O}_2 \end{cases}$

Por tratarse de una mezcla gaseosa, el porcentaje en moles coincide con el porcentaje en volumen:

composición volumétrica de la mezcla $\begin{cases} 10\% \text{ NH}_3 \\ 72\% \text{ N}_2 \\ 18\% \text{ O}_2 \end{cases}$

Las masas de los gases en la mezcla son:

$$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{\text{mol NH}_3} = 170 \text{ g NH}_3 \\ 72 \text{ mol N}_2 \frac{28 \text{ g N}_2}{\text{mol N}_2} = 2016 \text{ g N}_2 \\ 18 \text{ mol O}_2 \frac{32 \text{ g}}{\text{mol}} = 576 \text{ g O}_2 \end{array} \right\} \longrightarrow m_{\text{total}} = 2762 \text{ g}$$

La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{170 \text{ g NH}_3}{2762 \text{ g mezcla}} 100 = 6,15\% \text{ NH}_3$$

$$\frac{2016 \text{ g N}_2}{2762 \text{ g mezcla}} 100 = 72,99\% \text{ N}_2$$

$$\frac{576 \text{ g O}_2}{2762 \text{ g mezcla}} 100 = 20,85\% \text{ O}_2$$

c) Calcula los moles/h de NH₃, O₂ y N₂ de la corriente gaseosa (1) que entran en el reactor.

Considerando comportamiento ideal, aplicando la ecuación de estado se calculan los moles de gas que entran al reactor:

$$n = \frac{1 \text{ atm} (8118 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (57+273) \text{ K}} \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 3 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

A partir del caudal molar de la corriente gaseosa (1) y de la composición molar de la misma se pueden calcular los moles/h de cada gas que entran en el reactor:

$$3 \cdot 10^5 \frac{\text{mol gas}}{\text{h}} \frac{10 \text{ mol NH}_3}{100 \text{ mol gas}} = 30000 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}}$$

$$3 \cdot 10^5 \frac{\text{mol gas}}{\text{h}} \frac{72 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol gas}} = 216000 \frac{\text{mol N}_2}{\text{h}}$$

$$3 \cdot 10^5 \frac{\text{mol gas}}{\text{h}} \frac{18 \text{ mol O}_2}{100 \text{ mol gas}} = 54000 \frac{\text{mol O}_2}{\text{h}}$$

4. Suponiendo la total conversión del NH₃ a NO, calcula la composición de la corriente gaseosa (2) a la salida del reactor y exprésala en % en peso y volumen.

Como existen cantidades de ambos reactivos, NH₃ y O₂, previamente es necesario determinar cuál de ellos es el reactivo limitante.

$$\frac{54000 \text{ mol O}_2}{30000 \text{ mol NH}_3} = 1,8 > \frac{5}{4}$$

Lo cual quiere decir que el **reactivo limitante es el NH₃** que se consume totalmente y que queda O₂ sin reaccionar que sale del reactor con el N₂ del aire (inerte) y el resto de los productos gaseosos formados.

La cantidad de O₂ consumido es:

$$30000 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \frac{5 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol NH}_3} = 37500 \frac{\text{mol O}_2}{\text{h}}$$

La cantidad de O₂ sobrante es:

$$37500 \frac{\text{mol O}_2 \text{ (inicial)}}{\text{h}} - 37500 \frac{\text{mol O}_2 \text{ (gastado)}}{\text{h}} = 16500 \frac{\text{mol O}_2 \text{ (exceso)}}{\text{h}}$$

Las cantidades de producto formado son:

$$30000 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \frac{4 \text{ mol NO}}{4 \text{ mol NH}_3} = 30000 \frac{\text{mol NO}}{\text{h}}$$

$$30000 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{h}} \frac{6 \text{ mol H}_2\text{O}}{4 \text{ mol NH}_3} = 45000 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

El número total de moles de gas en la corriente de salida es:

$$16500 \frac{\text{mol O}_2}{\text{h}} + 216000 \frac{\text{mol N}_2}{\text{h}} + 30000 \frac{\text{mol NO}}{\text{h}} + 45000 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{h}} = 307500 \frac{\text{mol gas}}{\text{h}}$$

De acuerdo con la ley de *Avogadro*, por tratarse de una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\begin{aligned} \frac{16500 \text{ mol O}_2/\text{h}}{307500 \text{ mol gas /h}} 100 &= \mathbf{5,37\% O_2} & \frac{216000 \text{ mol N}_2/\text{h}}{307500 \text{ mol gas /h}} 100 &= \mathbf{70,24\% N_2} \\ \frac{30000 \text{ mol NO/h}}{307500 \text{ mol gas /h}} 100 &= \mathbf{9,76\% NO} & \frac{45000 \text{ mol H}_2\text{O/h}}{307500 \text{ mol gas /h}} 100 &= \mathbf{14,63\% H_2O} \end{aligned}$$

Las masas de los gases en la corriente gaseosa de salida son:

$$\left. \begin{aligned} 16500 \frac{\text{mol O}_2}{\text{h}} \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \frac{1 \text{ kg O}_2}{10^3 \text{ g O}_2} &= 528 \frac{\text{kg O}_2}{\text{h}} \\ 216000 \frac{\text{mol N}_2}{\text{h}} \frac{28 \text{ g N}_2}{1 \text{ mol N}_2} \frac{1 \text{ kg N}_2}{10^3 \text{ g N}_2} &= 6048 \frac{\text{kg N}_2}{\text{h}} \\ 30000 \frac{\text{mol NO}}{\text{h}} \frac{30 \text{ g NO}}{1 \text{ mol NO}} \frac{1 \text{ kg NO}}{10^3 \text{ g NO}} &= 900 \frac{\text{kg NO}}{\text{h}} \\ 45000 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{h}} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ kg H}_2\text{O}}{10^3 \text{ g H}_2\text{O}} &= 810 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{h}} \end{aligned} \right\} \longrightarrow m_{\text{total}} = 8286 \frac{\text{kg gas}}{\text{h}}$$

La composición en masa de la corriente gaseosa de salida es:

$$\begin{aligned} \frac{528 \text{ kg O}_2/\text{h}}{8286 \text{ kg gas /h}} 100 &= \mathbf{6,37\% O_2} & \frac{6048 \text{ kg N}_2/\text{h}}{8286 \text{ kg gas /h}} 100 &= \mathbf{72,99\% N_2} \\ \frac{900 \text{ kg NO/h}}{8286 \text{ kg gas /h}} 100 &= \mathbf{10,86\% NO} & \frac{810 \text{ kg H}_2\text{O/h}}{8286 \text{ kg gas /h}} 100 &= \mathbf{9,78\% H_2O} \end{aligned}$$

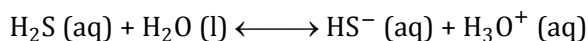
50. El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro que se puede producir durante procesos biológicos e industriales, siendo el más venenoso de los gases naturales (seis veces más letal que el monóxido de carbono). Este gas puede ser identificado en pequeñas concentraciones por su característico olor a huevos podridos ($< 1 \text{ mg/kg}$). Sin embargo, a concentraciones superiores a 150 mg/kg produce una parálisis temporal de los nervios olfativos de la nariz, de manera que no se percibe su olor pudiendo dar lugar a un envenenamiento instantáneo y la muerte.

De entre sus características físico-químicas cabe destacar que el sulfuro de hidrógeno es más denso que el aire y que su solubilidad en agua es del orden de $0,1 \text{ mol/L}$ a 20°C , mostrando un comportamiento ácido (ácido sulfhídrico).

Calcula el pH de una disolución saturada de H_2S en agua (Nota: debido al pequeño valor de las constantes de acidez se pueden realizar simplificaciones).

Datos. Ácido sulfhídrico $K_{a_1} = 9,6 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_2} = 1,3 \cdot 10^{-14}$

En el caso del H_2S se pueden escribir los siguientes equilibrios:



Las respectivas constantes de acidez son:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

La tabla de concentraciones para el primer equilibrio es:

	H_2S	HS^-	H_3O^+
C _{inicial}	0,1	—	—
C _{transformado}	x	—	—
C _{formado}	—	x	x
Ce _{equilibrio}	0,1 - x	x	x

Consideraciones para realizar simplificaciones:

- Como $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ se puede considerar que prácticamente, todos los H_3O^+ se forman en la 1ª ionización, por tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$$

- Como H_2S es un ácido débil:

$$[\text{H}_2\text{S}]_0 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Sustituyendo estas aproximaciones en la expresión de la constante K_{a_1} se tiene que:

$$9,6 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,1 - x} \quad \longrightarrow \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

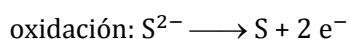
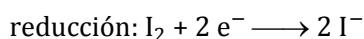
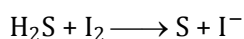
$$\text{pH} = -\log(9,9 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,00}$$

2. Las sales del ácido sulfhídrico (sulfuros) se utilizan en numerosas aplicaciones, tanto industriales (pinturas, semiconductores,...) como clínicas (tratamientos dermatológicos). Uno de los usos conocidos del sulfuro de sodio es la eliminación del pelo de las pieles de vacuno en los procesos tradicionales de curtido. Las concentraciones de sulfuro requeridas para esta operación varían entre 2 y 3% del peso de la piel. El coste medioambiental de estos procesos comporta unos vertidos de aguas residuales con un alto contenido en sólidos suspendidos, en materia orgánica y concentraciones elevadas de sulfuro. La normativa de vertido de aguas, que regula en cada cuenca los niveles máximos que pueden contener las aguas de vertido, establece valores máximos de concentración para el sulfuro en aguas de 10 mg/L.

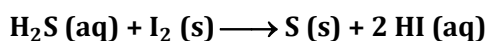
Un método clásico para la determinación de la concentración de sulfuro en aguas se basa en la oxidación del sulfuro a azufre elemental, mediante la adición de un exceso de yodo en medio ácido (tamponado a pH 5,5 con HAc/NaAc) y posterior valoración del exceso de yodo con tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que se oxida a tetratiónato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) utilizando almidón como indicador.

a) Escribe y ajusta todas las reacciones que tienen lugar en el método de determinación indicado.

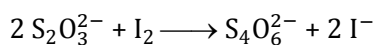
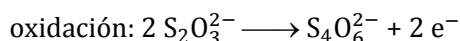
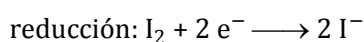
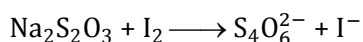
El ajuste de la ecuación correspondiente a la primera reacción es:



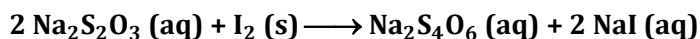
Añadiendo los iones que faltan (2H^+):



El ajuste de la ecuación correspondiente a la segunda reacción es:



Añadiendo los iones que faltan (4Na^+):



b) Calcula la concentración de H_2S en un agua residual procedente de una curtiduría que se ha analizado según el siguiente procedimiento: a 200 mL de muestra de agua acidificada a pH 5,5 se le añaden 20 mL de disolución de I_2 0,015 M, se agita un momento y se añaden 5 gotas de disolución de almidón al 0,5%; la disolución se valora con tiosulfato sódico 0,02 M hasta desaparición del color azul, consumiéndose 17,8 mL.

La cantidad de I_2 añadido al agua residual es:

$$20 \text{ mL } I_2 \text{ } 0,015 \text{ M} \frac{0,015 \text{ mmol } I_2}{1 \text{ mL } I_2 \text{ } 0,015 \text{ M}} = 0,3 \text{ mmol } I_2$$

que reacciona con H_2S y con $Na_2S_2O_3$.

▪ I_2 que se consume con $Na_2S_2O_3$:

$$17,8 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \text{ } 0,02 \text{ M} \frac{0,02 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \text{ } 0,02 \text{ M}} \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3} = 0,178 \text{ mmol } I_2$$

▪ I_2 que se consume con H_2S :

$$0,3 \text{ mmol } I_2 \text{ (total)} - 0,178 \text{ mmol } I_2 \text{ (consumido)} = 0,122 \text{ mmol } I_2$$

$$0,122 \text{ mmol } I_2 \frac{1 \text{ mol } H_2S}{1 \text{ mol } I_2} = 0,122 \text{ mmol } H_2S$$

La concentración molar de H_2S en el agua residual es:

$$\frac{0,122 \text{ mmol } H_2S}{200 \text{ mL disolución}} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

c) Indica si el agua residual analizada cumple con la normativa de vertidos en cuanto al contenido de sulfuros.

La concentración de sulfuro en el agua expresada en mg/L es:

$$\frac{6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } H_2S}{1 \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol } S^{2-}}{1 \text{ mmol } H_2S} \frac{32 \text{ mg } S^{2-}}{1 \text{ mmol } S^{2-}} = 19,52 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Como el valor es superior a 10 mg/L **el agua residual no cumple la normativa respecto al contenido de sulfuros.**

3. La marcha analítica del sulfhídrico, que se ha utilizado durante más de un siglo para realizar la determinación cualitativa de cationes, se basa en las propiedades precipitantes del ion sulfuro, que dependen del pH del medio. A modo de ejemplo, se puede indicar que los iones Co^{2+} y Mn^{2+} se encuentran en el grupo III de dicha marcha donde precipitan ambos como sulfuros, para posteriormente redisolverse uno de ellos en medio ácido.

¿Es posible la separación directa de $Co(II)$ y $Mn(II)$, ambos con concentración 0,01 M, por precipitación de sus correspondientes sulfuros en una disolución acuosa saturada de H_2S ajustando el pH con una disolución amortiguadora ácido acético 1 M / acetato de sodio 1 M (pH=4,74)?

(Datos. Sulfuro de cobalto (II) $K_{ps} = 4,6 \cdot 10^{-21}$; sulfuro de manganeso (II) $K_{ps} = 9,7 \cdot 10^{-14}$)

De las respectivas constantes de acidez del H_2S se puede despejar $[HS^-]$:

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} \quad \text{se obtiene} \quad [HS^-] = K_{a1} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} \quad \text{se obtiene} \quad [HS^-] = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{K_{a2}}$$

Igualando ambos valores se obtiene:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

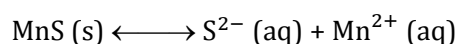
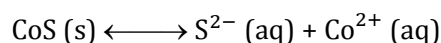
Para una disolución tamponada a pH = 4,74 la concentración de iones H_3O^+ es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,74} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

La concentración de iones S^{2-} en la disolución tamponada es:

$$[S^{2-}] = \frac{(9,6 \cdot 10^{-8}) (1,3 \cdot 10^{-14}) \cdot 0,1}{(1,8 \cdot 10^{-5})^2} = 3,8 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Los equilibrios de solubilidad correspondientes a CoS y MnS son, respectivamente:



y los respectivos productos de solubilidad son, respectivamente:

$$K_{ps}(\text{CoS}) = [S^{2-}] [\text{Co}^{2+}]$$

$$K_{ps}(\text{MnS}) = [S^{2-}] [\text{Mn}^{2+}]$$

Para que se forme precipitado de estas sustancias es preciso que el producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad, K_{ps} .

▪ En el caso del CoS:

$$[S^{2-}] [\text{Co}^{2+}] = (3,8 \cdot 10^{-13}) (0,01) = 3,8 \cdot 10^{-15}$$

Como el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad del CoS ($4,6 \cdot 10^{-21}$), **sí se forma precipitado de CoS.**

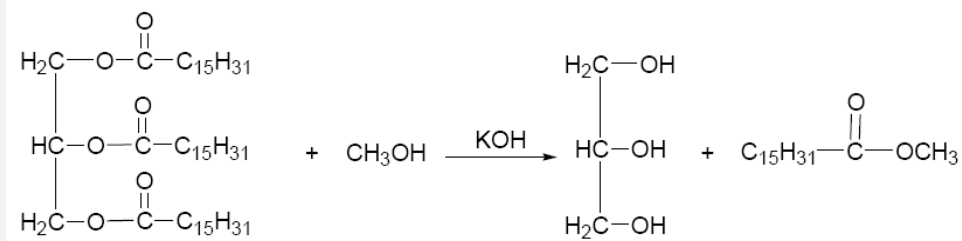
▪ En el caso del MnS:

$$[S^{2-}] [\text{Mn}^{2+}] = (3,8 \cdot 10^{-13}) (0,01) = 3,8 \cdot 10^{-15}$$

Como el producto iónico es menor que el producto de solubilidad del MnS ($9,7 \cdot 10^{-14}$), **no se forma precipitado de MnS.**

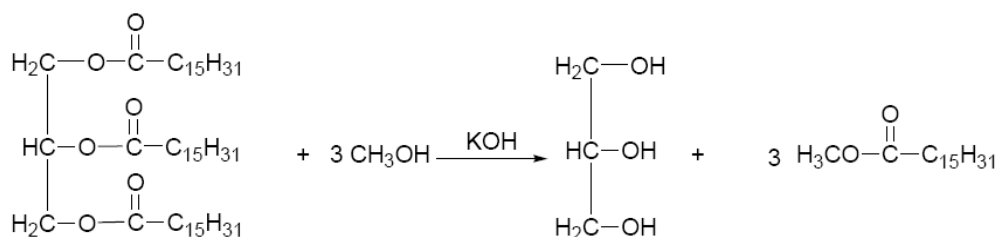
Sí es posible separar los iones Co^{2+} y Mn^{2+} con una disolución saturada de H_2S tamponada a un pH de 4,74.

51. El biodiésel es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales naturales, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del gasóleo obtenido del petróleo. El biodiésel está formado por los ésteres metílicos que se obtienen en la reacción de transesterificación de las grasas con metanol, como se indica en la siguiente reacción, que se lleva a cabo en presencia de cantidades catalíticas de hidróxido potásico.



1. Ajusta la reacción anterior y calcula la masa de biodiésel que se obtendrá a partir de 1250 kg de grasa.

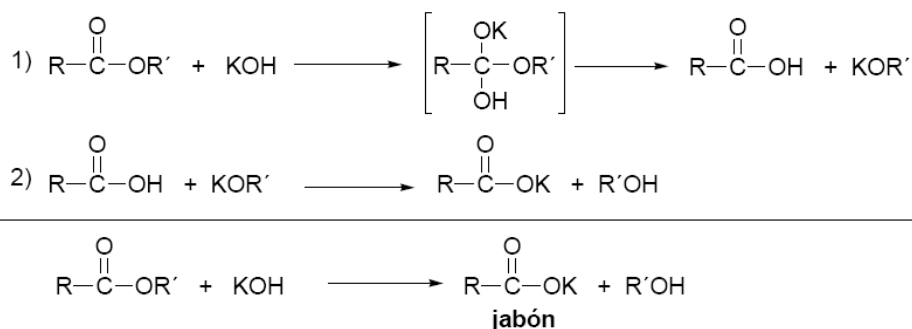
La ecuación química ajustada correspondiente a la formación de biodiésel es:



Relacionando la grasa (GR) con el biodiésel (BD):

$$1250 \text{ kg GR} \frac{10^3 \text{ g GR}}{1 \text{ kg GR}} \frac{1 \text{ mol GR}}{806 \text{ g GR}} \frac{3 \text{ mol BD}}{1 \text{ mol GR}} \frac{270 \text{ g BD}}{1 \text{ mol BD}} \frac{1 \text{ kg BD}}{10^3 \text{ g BD}} = \mathbf{1256,2 \text{ kg BD}}$$

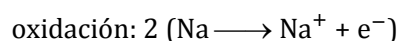
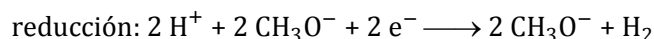
2. Cuando se emplea KOH como catalizador se obtiene un subproducto de naturaleza jabonosa. ¿Cuál es la estructura química de este compuesto? ¿Cómo se forma?



3. La preparación del biodiésel se puede llevar a cabo por reacción con metanol en presencia de cantidades catalíticas de metóxido sódico (NaOCH_3). El metóxido de sodio se puede generar por adición de sodio metálico en metanol, en un proceso químico en el que se produce la oxidación del sodio y se forma hidrógeno molecular. Escribe la reacción ajustada de este proceso y calcula la cantidad de hidrógeno gas que se formará en condiciones normales cuando 50 g de sodio se hacen reaccionar con 300 mL de metanol.

Dato. Densidad metanol = 0,79 g/mL.

La ecuación química correspondiente a la reacción entre CH_3OH y Na es:



Como existen cantidades de ambos reactivos, CH_3OH y Na, previamente es necesario determinar cuál de ellos es el reactivo limitante.

$$\frac{300 \text{ mL CH}_3\text{OH}}{50 \text{ g Na}} \frac{0,79 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{OH}} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} = 3,4$$

Como la relación molar es > 1 quiere decir que queda CH_3OH sin reaccionar y que el **reactivo limitante es Na** que determina la cantidad de H_2 desprendido.

Relacionando Na con H_2 se obtiene el volumen de gas medido en condiciones normales:

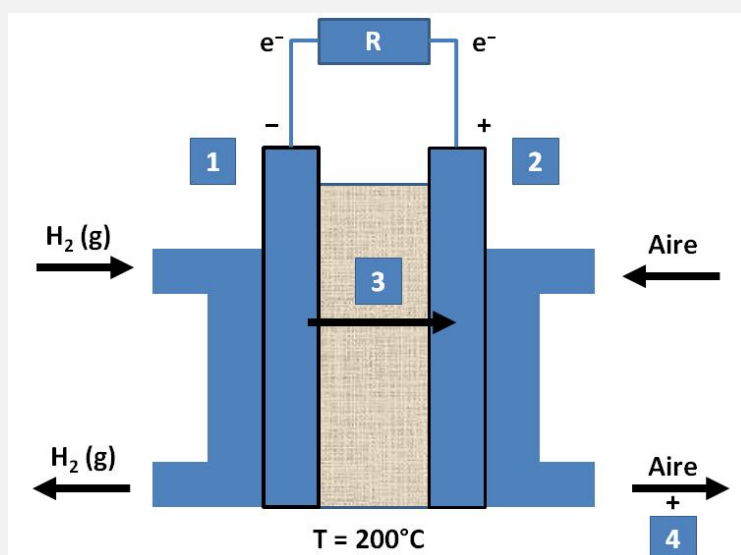
$$50 \text{ g Na} \frac{1 \text{ mol Na}}{23 \text{ g Na}} \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Na}} \frac{22,4 \text{ L H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = \mathbf{24,3 \text{ L H}_2}$$

(O.Q.N. Castellón 2008)

52. El uso de hidrógeno como combustible para los coches esta fuertemente promovido por los gobiernos de diferentes países y por la Unión Europea. Este tipo de combustible evita la generación de dióxido de carbono por parte de los coches y por ello es motivo de estudio en muchos grupos de investigación. Para poder usar el hidrógeno como combustible hacen falta unos dispositivos capaces de convertir la energía química que almacena el hidrógeno en energía útil, este dispositivo es la pila de combustible.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía de forma continua, es decir, los reactivos se regeneran de forma continua.

El esquema típico de una pila de combustible es el siguiente. El dispositivo tiene una entrada de hidrógeno y otra de aire y sus respectivas salidas (donde salen los productos de la reacción química que se produce y el reactivo que queda sin reaccionar). El ánodo y el cátodo están conectados por una membrana polimérica conductora similar a un electrólito. El rango de temperaturas de trabajo es elevado, pero en la pila modelo que proponemos en este problema la temperatura es constante e igual a 200°C.

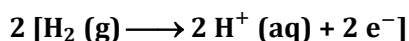


1. Indique cual es el ánodo y cual es el cátodo de la pila de combustible. Indique la especie química que pasa a través de la membrana. Indique el sentido en el que fluyen los electrones. Señale cual es el producto que se forma en la salida de la corriente del aire. Nota, contestar según la numeración de la figura. (10 puntos)

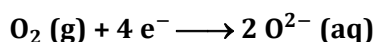
2. Ajuste la semi-reacción química que tiene lugar en el ánodo y la semi-reacción química que tiene lugar en el cátodo. Indique en cada caso de que tipo de reacción se trata. Escriba la reacción global ajustada y calcule el potencial redox de dicha reacción. Nota, indicar el estado de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción. (20 puntos)

Datos. Los potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox son: $E^\circ (O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ (H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ (suponer que no varían con la temperatura).

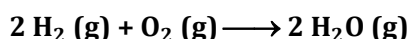
El **ánodo** (1) es siempre el electrodo en el que tiene lugar la oxidación:



y el **cátodo** (2) es siempre el electrodo en el que tiene lugar la reducción.



La reacción global que tiene lugar en la pila es:



Junto con el aire queda sin reaccionar sale el producto de la reacción (4) $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$.

Los **electrones** fluyen por el circuito exterior en el sentido de potenciales crecientes, desde el **ánodo hacia el cátodo**.

Por el interior de la pila, a través de la membrana polimérica que a hace las veces de electrólito fluyen los iones H^+ (3) de forma que se cierre el circuito.

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = (1,23 \text{ V}) - (0,00 \text{ V}) = \mathbf{1,23 \text{ V}}$$

El rendimiento de las pilas de combustible (η), a diferencia de los motores de combustión, no está limitado por el ciclo de Carnot y su rendimiento es elevado. Dicho rendimiento η está limitado por el cociente entre ΔG° y ΔH° .

3. Calcule el rendimiento teórico de la pila de combustible a 200°C. Expresar dicho resultado en tanto por ciento. (25 puntos)

*Datos. La entalpía estándar de formación estándar del agua líquida a 25°C es $-284,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Calor latente de vaporización del agua = $540,67 \text{ Kcal/kg}$ ($40,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.*

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Carga del electrón} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

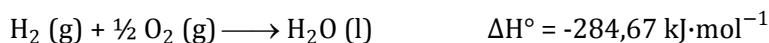
donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, E° es el potencial o fuerza electromotriz de la pila y F es la constante de Faraday (la carga de un mol de electrones).

$$F = (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}) (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 96472 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

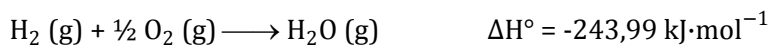
Si se intercambia 4 moles de electrones para obtener 2 moles de agua, para un mol será la mitad:

$$\Delta G^{\circ} = -2 \frac{96472 \text{ C}}{\text{mol}} 1,23 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -237,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess se puede calcular la variación de entalpía de la reacción, ΔH° :



Sumando ambas ecuaciones termoquímicas se obtiene:



Según el enunciado del problema, el rendimiento (η) se calcula mediante la expresión:

$$\eta = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{-243,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} 100 = \mathbf{97,27\%}$$

4. Si el rendimiento real de la pila es del 50%, calcule la energía teórica que producirán la reacción completa de 200 L de H_2 (g) y 400 L de aire sabiendo que el trabajo máximo que se puede obtener en una reacción química es igual a ΔG° multiplicado por el rendimiento en tanto por uno. Los volúmenes de los gases están medidos en condiciones normales. **(20 puntos)**

Datos. Composición aproximada del aire: 1% Ar, 21% O_2 , 78% N_2 .

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

Al existir cantidades de ambos reactivos es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada reactivo es:

$$\left. \begin{array}{l} 200 \text{ L H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{22,4 \text{ g H}_2} = 8,93 \text{ mol H}_2 \\ 400 \text{ L aire} \frac{21 \text{ L O}_2}{100 \text{ L aire}} \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,4 \text{ L O}_2} = 3,75 \text{ mol O}_2 \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{8,93 \text{ mol H}_2}{3,75 \text{ mol O}_2} = 2,4$$

Como la relación molar es > 2 quiere decir que sobra H_2 , por lo que **O_2 es el reactivo limitante** que determina la cantidad de H_2O (g) formada:

$$3,75 \text{ mol O}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{0,5 \text{ mol O}_2} = 7,50 \text{ mol H}_2\text{O}$$

El trabajo máximo obtenido en una reacción química es ΔG° . Suponiendo un rendimiento del 50%:

$$7,50 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-237,32 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{50 \text{ kJ (reales)}}{100 \text{ kJ (teóricos)}} = \mathbf{-889,95 \text{ kJ}}$$

El signo menos indica que la pila produce energía.

En dicha pila se hicieron medidas cinéticas a diferentes temperaturas para obtener la constante de velocidad k del proceso global que tiene lugar en la pila electroquímica mediante el seguimiento de la concentración del compuesto que se forma en la corriente de aire. Dichos datos se resumen en la siguiente tabla:

T ($^\circ\text{C}$)	k ($\text{mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
150	$3,18 \cdot 10^{-10}$
350	$1,15 \cdot 10^{-5}$
550	$2,52 \cdot 10^{-3}$
750	$6,76 \cdot 10^{-2}$

5. Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso que tiene lugar en la pila electroquímica. Utilice representaciones gráficas para calcular dichos parámetros. **(25 puntos)**

$$\text{Dato. } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

A partir de las constantes a diferentes temperaturas, usando la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$$

tomando logaritmos neperianos:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

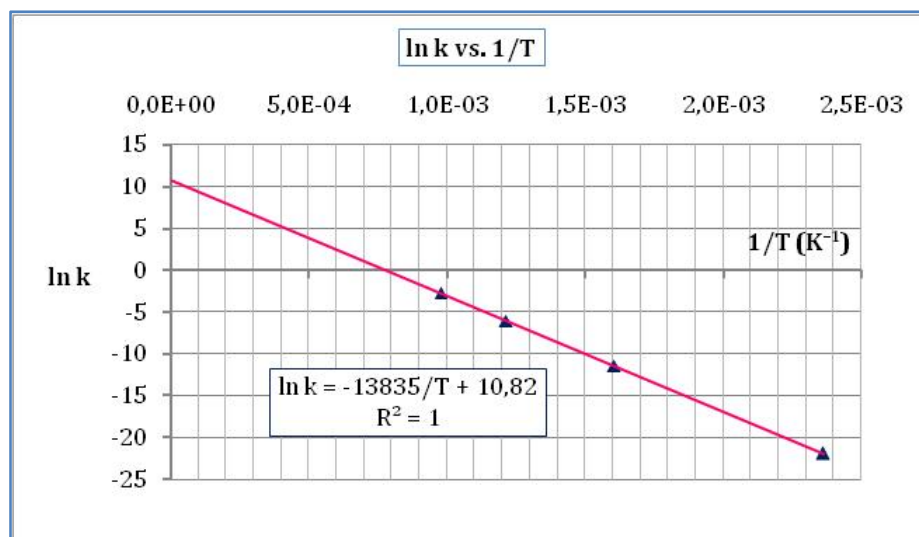
Al representar $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es $(-E_A/R)$ y ordenada en el origen $\ln k_0$.

Cambiando las unidades de los datos iniciales:

$$3,18 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \frac{1 \text{ mol}}{10^3 \text{ mmol}} \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 3,18 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

T (K)	k ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	$1/T$ (K^{-1})	$\ln k$
423,15	$3,18 \cdot 10^{-10}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	-21,87
623,15	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	-11,37
823,15	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	-5,98
1023,15	$6,76 \cdot 10^{-2}$	$9,77 \cdot 10^{-4}$	-2,69

La gráfica que se obtiene es:



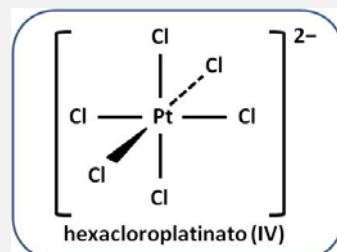
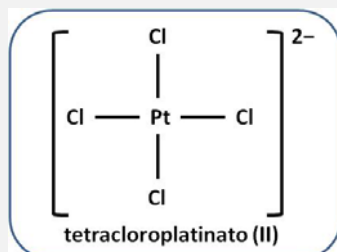
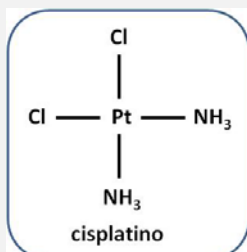
La pendiente de la recta es -13835 de la que se obtiene el valor de E_A (energía de activación):

$$\text{pte} = -\frac{E_A}{R} \longrightarrow E_A = 13835 \text{ K} \frac{8,314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 115 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La ordenada en el origen es 10,82 de la cual se obtiene el valor de k_0 (factor de frecuencia):

$$\text{ordenada} = \ln k_0 \longrightarrow k_0 = \exp(10,82) = 5,03 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

53. El complejo conocido como cisplatino es un potente anticancerígeno, y es el componente principal de la quimioterapia empleada en el tratamiento de varios tipos de cáncer, incluyendo algunos sarcomas y carcinomas muy agresivos. Actúa insertándose en medio del DNA celular e induciendo la apoptosis de las células cancerígenas. El nombre científico del cisplatino es "cis-diamminodicloroplatino (II)", y es un complejo plano cuadrado, como se muestra en la figura.

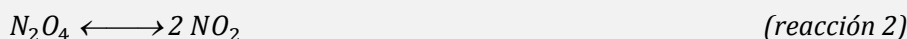


El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

Primera etapa: Oxidación de platino metálico con agua regia (una mezcla 4:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados) para dar el anión hexacloroplatinato (IV) según la reacción 1 (sin ajustar), que puede ser precipitado como hexacloroplatinato (IV) de potasio por adición de KCl.

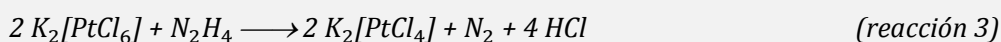
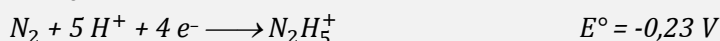
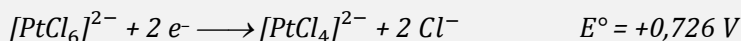


El NO_2 resultante sufre una reacción de dimerización para dar N_2O_4 . Para el equilibrio:

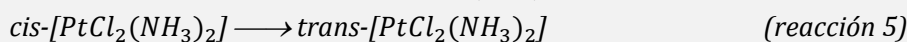
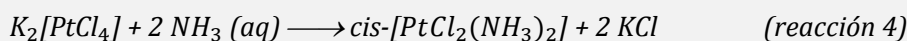


se han medido los valores de $\Delta H^\circ = 57,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = 175,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Segunda etapa: Reducción del hexacloroplatinato(IV) de potasio a tetracloroplatinato(II) de potasio con hidracina, N_2H_4 . En las condiciones de reacción la hidracina se encuentra protonada formando el catión hidrazonio, N_2H_5^+ , que es quien actúa como reductor (reacción 3) según las semireacciones:



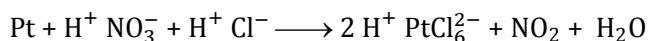
Tercera etapa: Sustitución parcial de los cloruros del tetracloroplatinato (II) de potasio por amoníaco, para dar cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ en forma de prismas amarillos (reacción 4). El isómero trans es inactivo en la curación del cáncer. La reacción de isomerización (reacción 5) sigue una cinética de primer orden.



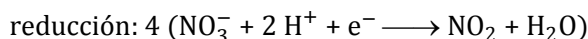
Contestar las siguientes preguntas:

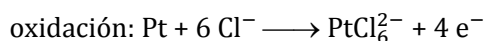
1. Ajuste la reacción 1. (20 puntos)

La ecuación iónica es:

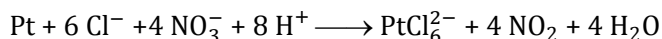


Las semirreacciones son:

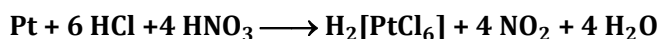




La reacción iónica ajustada es:



Añadiendo los iones que faltan en ambos miembros (2 H⁺) se obtiene la ecuación molecular final:



2. Suponiendo que se toman 10,0 g de platino y se disuelven en un exceso de agua regia. ¿Qué volumen, medido a presión atmosférica y 25°C, se debería producir de NO₂ si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2? (20 puntos)

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

Relacionando Pt y NO₂:

$$10 \text{ g Pt} \frac{1 \text{ mol Pt}}{195,1 \text{ g Pt}} \frac{4 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol Pt}} = 0,205 \text{ mol NO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,205 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 5,0 \text{ L NO}_2$$

3. ¿Qué volumen de gas se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2? (20 puntos)

Dato. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Es necesario previamente calcular el valor de la constante de equilibrio de la reacción a 25°C y 1 at.

La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , se calcula mediante la expresión:

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

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = 57,20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \frac{175,7 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 4,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La relación entre la variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , y la constante de equilibrio, K_p , viene dada por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo se obtiene el valor de K_p :

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{4,84}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298} \right] = 0,142$$

El equilibrio de dimerización es:



Partiendo del número de moles de NO_2 obtenidos en el apartado anterior, la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	—	0,205
$n_{\text{transformado}}$	—	2x
n_{formado}	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	0,205 - 2x
$n_{\text{t}} = x + (0,205 - 2x) = 0,205 - x$		

La expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \text{ atm} \frac{x}{0,205 - x} = \frac{x}{0,205 - x} \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ atm} \frac{0,205 - 2x}{0,205 - x} = \frac{0,205 - 2x}{0,205 - x} \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$0,142 = \frac{\left(\frac{0,205 - 2x}{0,205 - x}\right)^2}{\left(\frac{x}{0,205 - x}\right)} \quad \longrightarrow \quad x = 0,0786 \text{ mol}$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

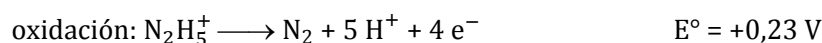
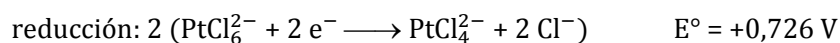
$$n_{\text{t}} = (0,205 - 0,0786) \text{ mol} = 0,1264 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por los gases en el equilibrio es:

$$V = \frac{0,1264 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{3,09 \text{ L gas}}$$

4. Calcule el potencial normal de la reacción 3. (20 puntos)

La reacción 3 se obtiene a partir de las semirreacciones:



Sumando ambas semirreacciones y añadiendo los iones que faltan (4 K^+) se obtiene:



5. Supuesta para la reacción 5 una constante de velocidad de 10^{-8} s^{-1} . ¿Cuál será la vida media del isómero cis en disolución? **(20 puntos)**

En una reacción de primer orden la relación entre la constante de velocidad y la vida media viene dada por la expresión:

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Sustituyendo:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{10^{-8} \text{ s}^{-1}} = \mathbf{6,93 \cdot 10^7 \text{ s}}$$

(O.Q.N. Ávila 2009)

54. En la elaboración del vinagre se produce ácido acético como producto de la fermentación acética del vino por la acción de acetobacterias que combinan el alcohol del vino y el oxígeno del ambiente para producir ácido acético y agua. La norma que establece la calidad del vinagre establece un mínimo de acidez expresado en ácido acético: 6 g/100 mL en el vinagre de vino.

1. Si se analiza una muestra de vinagre y se obtiene un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma? (30 puntos)

Datos. Fórmula del ácido acético: CH_3COOH

Constante de disociación del ácido acético, $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Masa molar del ácido acético 60 g/mol.

Si la disolución tiene pH = 3, la concentración de H_3O^+ es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$$

El ácido acético es un ácido débil que se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la ecuación:



Suponiendo una concentración inicial c M la tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	c - x	x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_a :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-6}}{c - 10^{-3}} \quad \longrightarrow \quad c = 0,0572 \text{ M}$$

La concentración de la disolución expresada en g/100 mL es:

$$\frac{0,0572 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L vinagre}} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{0,1 \text{ L vinagre}}{100 \text{ mL vinagre}} = 0,34 \frac{\text{g CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ mL vinagre}}$$

El **vinagre** analizado contiene menos de 6 g/100 mL por lo que **no cumple la norma**.

2. ¿Cómo prepararía 100 mL de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético? (30 puntos)

Datos. Pureza del ácido acético comercial (glacial): 100%

Densidad del ácido acético: 1,049 g/cm³.

Teniendo en cuenta que 100 mL de la disolución anterior contienen 0,34 g de CH_3COOH , el volumen de disolución comercial de riqueza 100% necesaria para preparar 100 mL de disolución con la concentración del apartado anterior es:

$$0,34 \text{ g CH}_3\text{COOH glacial} \frac{1 \text{ mL CH}_3\text{COOH glacial}}{1,049 \text{ g CH}_3\text{COOH glacial}} = \mathbf{0,32 \text{ mL CH}_3\text{COOH glacial}}$$

El procedimiento experimental para preparar la disolución es:

- Pesar 0,34 g o medir 0,32 mL de CH₃COOH glacial e introducirlos en un matraz aforado de 100 mL
- Añadir H₂O destilada hasta casi el aforo del matraz y agitar la mezcla
- Con ayuda de un cuentagotas enrasar a 100 mL.

3. Se toma una disolución de NaOH 0,01 M para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si se parte de 10 mL de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH se necesitaría para neutralizar el ácido? (40 puntos)

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización del CH₃COOH con NaOH es:



Relacionando CH₃COOH con NaOH:

$$10 \text{ mL CH}_3\text{COOH } 0,0572 \text{ M} \frac{0,0572 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{COOH } 0,0572 \text{ M}} = 0,572 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$$

$$0,572 \text{ mmol CH}_3\text{COOH} \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}} \frac{1 \text{ mL NaOH } 0,01 \text{ M}}{0,01 \text{ mmol NaOH}} = \mathbf{57,2 \text{ mL NaOH } 0,01 \text{ M}}$$

(O.Q.N. Ávila 2009)

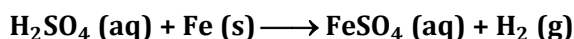
55. El sulfato de hierro (II) heptahidratado, también llamado vitriolo verde, es la materia prima para la obtención, en el laboratorio, de sales dobles como la denominada alumbre de hierro, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

1. La reacción de ácido sulfúrico diluido con hierro elemental conduce a la formación de una disolución de sulfato de hierro (II) de color verde.

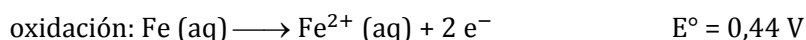
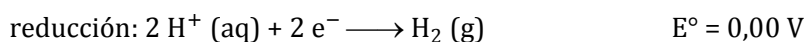
a) Escriba la reacción de obtención del sulfato de hierro (II) y determine el valor de ΔG para dicha reacción. **(10 puntos)**

Datos. $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Constante $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

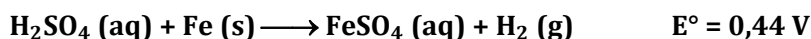
La ecuación química correspondiente a la formación del sulfato de hierro (II) es:



Las semirreacciones correspondientes son:



Añadiendo los iones que faltan (SO_4^{2-}) la ecuación global ajustada es:



La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, E° es el potencial o fuerza electromotriz de la pila y F es la constante de Faraday (la carga de un mol de electrones).

$$\Delta G^\circ = -2 \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 0,44 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -84,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E^\circ > 0$ y de $\Delta G^\circ < 0$.

b) Identifique el gas que se desprende durante la reacción y calcule el volumen que ocuparía dicho gas, recogido a la temperatura de 25°C y 700 mmHg , cuando reaccionan 10 g de hierro del 93% de pureza con la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico diluido. **(10 puntos)**

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

El gas desprendido en la reacción es el **hidrógeno, $\text{H}_2 (\text{g})$** , ya que si se produce la oxidación del Fe, la única especie susceptible de reducción es el H^+ liberado por el ácido.

Relacionando Fe con H_2 :

$$10 \text{ g Fe } 93\% \frac{93 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Fe } 93\%} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Fe}} = 0,167 \text{ mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,167 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 4,42 \text{ L H}_2$$

c) Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 95% y densidad $1,84 \text{ g/cm}^3$ que hay que tomar y como se debe proceder, para preparar la cantidad de ácido sulfúrico del 20% y densidad $1,15 \text{ g/cm}^3$ necesaria para reaccionar estequiométricamente con el hierro del apartado b. **(10 puntos)**

Relacionando Fe y H_2SO_4 :

$$10 \text{ g Fe } 93\% \frac{93 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Fe } 93\%} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Fe}} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 16,3 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Si el H_2SO_4 que reacciona estequiométricamente con el Fe es una disolución del 20% y densidad $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, la cantidad de esta disolución que se necesita es:

$$16,3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}}{20 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}}{1,15 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}} = \mathbf{71 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 20\%}}$$

Si esta disolución se prepara a partir de H_2SO_4 comercial de riqueza 95% y densidad $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, la cantidad de esta disolución que se necesita es:

$$16,3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%}}{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{17,2 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%}}$$

El volumen correspondiente es:

$$17,2 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%}}{1,84 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%}} = \mathbf{9,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 95\%}}$$

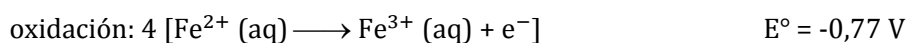
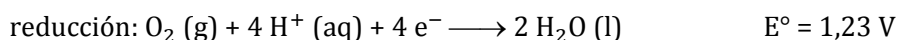
El procedimiento experimental para preparar la disolución es:

- Tarar un vaso de precipitados de 100 mL y añadir unos 50 g de H_2O destilada
- A continuación, y lentamente, añadir los 17,2 g de H_2SO_4 del 95% ($9,3 \text{ cm}^3$) y remover con ayuda de una varilla de vidrio. Realizar esta operación con precaución, **añadiendo siempre el ácido sulfúrico sobre el agua**, ya que se forma un hidrato de ácido sulfúrico y por tanto, se desprende una gran cantidad de calor que eleva considerablemente la temperatura de la disolución
- Añadir la cantidad de H_2O destilada que falta hasta completar los 81,6 g de disolución de riqueza 20%.

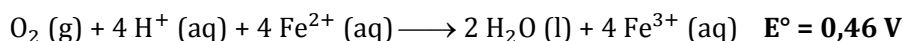
d) Con el paso del tiempo, sino se toman las medidas adecuadas, la disolución de color verde, en contacto con el aire, se vuelve amarilla como consecuencia de la oxidación de Fe (II) a Fe (III). Justifique la viabilidad de este proceso. **(10 puntos)**

Datos. $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Constante $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las semirreacciones que tienen lugar son la oxidación del Fe^{2+} (verde) a Fe^{3+} (amarillo) por acción del O_2 del aire que se reduce a H_2O :



La ecuación global ajustada es:



La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -4 \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 0,46 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -177,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

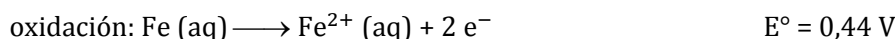
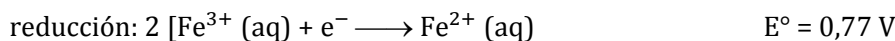
La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E^\circ > 0$ y de $\Delta G^\circ < 0$.

e) Si a la disolución amarilla se le añade un clavo de hierro, aún en presencia de aire, la disolución se vuelve otra vez verde. Justifique la viabilidad de este proceso de reducción.

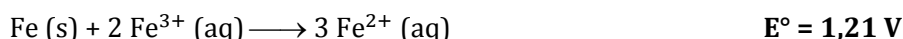
(10 puntos)

Datos. $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Constante $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las semirreacciones que tienen lugar ahora son la reducción del Fe^{3+} (amarillo) a Fe^{2+} (verde) por acción del Fe que se oxida a Fe^{2+} (verde)



La ecuación global ajustada es:



La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -2 \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 1,21 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -233,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E^\circ > 0$ y de $\Delta G^\circ < 0$.

f) La eliminación lenta del disolvente conduce a la cristalización de la sal sulfato de hierro (II) heptahidratado. Calcule la masa teórica de sal hidratada que se podría obtener a partir de la cantidad de hierro del apartado b. (20 puntos)

Relacionando Fe y $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$:

$$10 \text{ g Fe } 93\% \frac{93 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Fe } 93\%} \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol Fe}} = 0,167 \text{ mol FeSO}_4$$

Como se trata de una sustancia hidratada:

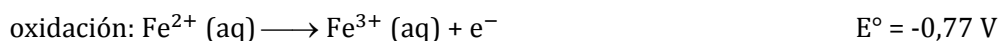
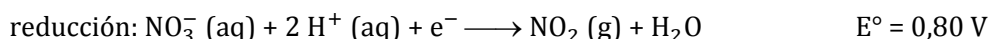
$$0,167 \text{ mol FeSO}_4 \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4} \frac{277,92 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = 46,28 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$$

2. En la obtención de alumbre de hierro, para la oxidación del Fe (II) a Fe (III), en medio ácido sulfúrico, se utiliza ácido nítrico concentrado. A la disolución de sulfato de hierro (III) resultante, una vez eliminado el exceso de los reactivos que no hayan reaccionado, por calentamiento a sequedad y posterior disolución del sólido en 50 cm³ de agua, se le añade una segunda disolución de sulfato amónico obteniéndose por cristalización el alumbre de hierro.

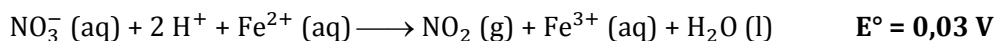
a) Justifique la viabilidad de este proceso suponiendo que el producto de reducción del ácido nítrico es el dióxido de nitrógeno. **(10 puntos)**

Datos. $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Constante $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las semirreacciones que tienen lugar en este nuevo proceso son la oxidación del Fe²⁺ (verde) a Fe³⁺ (amarillo) por acción del HNO₃ que se reduce a NO₂ (g):



La ecuación global ajustada es:



La variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -1 \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 0,03 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -2,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E^\circ > 0$ y de $\Delta G^\circ < 0$.

b) Escriba la reacción de obtención del alumbre de hierro a partir del sulfato de hierro (III) y de sulfato amónico. **(10 puntos)**



c) Si el rendimiento de la cristalización del producto final es del 75%, determine la masa de alumbre de hierro que se obtendrá. **(10 puntos)**

Partiendo de la cantidad de FeSO₄ del apartado f), la cantidad de alumbre de hierro, FeNH₄(SO₄)₂·12 H₂O, que se obtiene es:

$$0,167 \text{ mol FeSO}_4 \frac{1 \text{ mol Fe}}{1 \text{ mol FeSO}_4} \frac{1 \text{ mol FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,167 \text{ mol FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$$

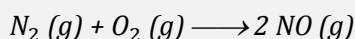
$$0,167 \text{ mol FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \frac{482 \text{ g FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}} = 80,5 \text{ g FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento del 75%, la masa de alumbre obtenida es:

$$80,5 \text{ g FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \frac{75 \text{ g (reales)}}{100 \text{ g (teóricos)}} = 60,4 \text{ g FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$$

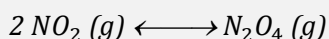
56. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO. IMPACTO AMBIENTAL

El oxígeno y el nitrógeno se combinan formando varios compuestos químicos gaseosos que reciben el nombre genérico de "óxidos de nitrógeno", a menudo abreviado con el término NOx. Algunas de las reacciones en las que se producen óxidos de nitrógenos son las siguientes:



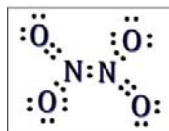
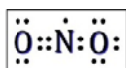
Algunos de estos compuestos, principalmente el monóxido de nitrógeno (NO), y sobre todo el dióxido de nitrógeno (NO₂), producen **importantes impactos ambientales y en la salud**. La acción humana está incrementando la emisión de este tipo de gases, mediante el escape de vehículos motorizados, sobre todo de tipo diésel, la combustión del carbón, petróleo o gas natural, el uso de fertilizantes, el incremento de residuos de origen humano y animal, y durante diversos procesos industriales. Conocer el comportamiento de los óxidos de nitrógeno es vital para evaluar su efecto ambiental y en la salud.

Las moléculas paramagnéticas de NO₂ en fase gas se asocian (dimerizan) para dar moléculas diamagnéticas de N₂O₄ según el equilibrio siguiente:

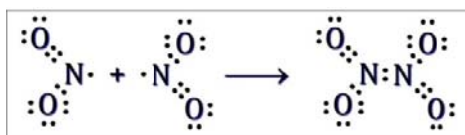


a) Teniendo en cuenta que la molécula de NO₂ tiene un electrón desapareado (es paramagnética) mientras que la molécula N₂O₄ no presenta electrones desapareados (es diamagnética), establezca las estructuras de Lewis usando el concepto de resonancia para representar los enlaces presentes en la molécula NO₂. Ilustre, mediante diagramas de orbitales atómicos y moleculares, cómo dos moléculas de NO₂ (g) se combinan para generar una molécula de N₂O₄ (g). **(1 punto)**

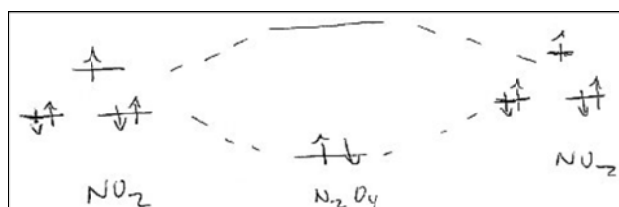
La molécula de NO₂ tiene un número impar de electrones, (5 + 2·6 = 17), lo que explica su color intenso y su fácil dimerización. Las estructuras de Lewis del NO₂ y N₂O₄ son, respectivamente (solo se dibuja una de las formas resonantes):



La reacción de dimerización se representa como:



También, mediante la teoría de Orbitales Moleculares se puede explicar la formación del N₂O₄:



b) A 298 K, el valor de ΔG° de formación para el N_2O_4 (g) es de $+98,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que para el NO_2 (g) es $+51,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Partiendo de un mol de N_2O_4 (g) a 1,0 atm y 298 K, calcule la fracción de N_2O_4 (g) que se habrá descompuesto si se mantiene constante la presión total a 1,0 atm y la temperatura a 298 K. **(3 puntos)**

Dato. Constante $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La variación de energía de Gibbs asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum(v_i \cdot G_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot G_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = 2 \text{ mol } NO_2 \frac{51,84 \text{ kJ}}{\text{mol } NO_2} - 1 \text{ mol } N_2O_4 \frac{98,28 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O_4} = 5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La expresión que relaciona K_p con ΔG° es:

$$K_p = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

Sustituyendo:

$$K_p = \exp \left[-\frac{5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}} \right] = \mathbf{0,113}$$

La tabla de moles de la reacción es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	1	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	1 - x	2x
$n_{\text{total}} = (1 - x) + 2x = 1 + x$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

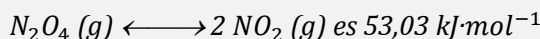
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, éstas son:

$$p_{NO_2} = p \frac{2x}{1+x} \quad p_{N_2O_4} = p \frac{1-x}{1+x}$$

sustituyendo

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{1+x} \right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} \longrightarrow 0,113 = \frac{4x^2}{1-x^2} \longrightarrow x = \mathbf{0,17}$$

c) Si el valor de ΔH° para la reacción:



¿Para qué valor de la temperatura la fracción descompuesta de $\text{N}_2\text{O}_4 (g)$ sería doble del valor calculado en el apartado anterior (b)? **(3 puntos)**

Dato. Constante $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Si el valor de x para la nueva temperatura es 0,34, el valor de K_p ahora es:

$$K_p = \frac{4x^2}{1-x^2} \longrightarrow K_p = \frac{4 \cdot 0,34^2}{1-0,34^2} = \mathbf{0,523}$$

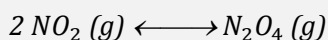
La ecuación de *van't Hoff* relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{0,523}{0,113} = \frac{53,03}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right] \longrightarrow T_2 = \mathbf{321 \text{ K}}$$

d) La disociación de $\text{N}_2\text{O}_4 (g)$ para dar $\text{NO}_2 (g)$ es una reacción de primer orden con una constante específica de velocidad de $5,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ a 298 K, mientras que la reacción de asociación de $\text{NO}_2 (g)$ para dar $\text{N}_2\text{O}_4 (g)$ es de segundo orden con una constante de velocidad específica de $9,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Calcule el valor de la constante K_c a 298 K para el equilibrio:



¿Cuál es el valor de la constante K_p para este mismo equilibrio a 298 K? **(3 puntos)**

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

Las ecuaciones de velocidad correspondientes a la disociación del N_2O_4 y a la asociación del NO_2 son, respectivamente:

$$r_1 = k_1 [\text{N}_2\text{O}_4] \qquad r_2 = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_4] = k_2 [\text{NO}_2]^2$$

se obtiene el valor de la constante K_c :

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \longrightarrow K_c = \frac{9,8 \cdot 10^6}{5,3 \cdot 10^4} = \mathbf{185}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 1 - 2 = -1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 185 [0,082 \cdot (25+273)]^{-1} = 7,57$$

(O.Q.N. Sevilla 2010)

57. LA QUÍMICA EN LA IDENTIFICACIÓN DE ESTUPEFACIENTES

Una de las áreas de la Química Aplicada es la identificación de estupefacientes. Con tecnología y personal especializado en los análisis, pone sus servicios a disposición de las autoridades judiciales en el estudio técnico y científico de los elementos materia de prueba. Las muestras son recolectadas en el lugar de los hechos mediante inspección judicial y luego de realizada la prueba preliminar, estas muestras junto con su registro de cadena de custodia son enviadas al área de química aplicada para su plena identificación, la cual se realiza mediante la aplicación de pruebas físicas (pH, color, apariencia, solubilidad), químicas y análisis instrumental.

a) En un registro de aduana fue intervenido un paquete conteniendo una sustancia cuyo análisis reveló que contenía una cierta cantidad de una sustancia pura que estaba formada por C, H, O y N. Este hecho y la apariencia de la sustancia, hizo suponer a la policía científica que dicha sustancia podría ser cocaína ($C_{17}H_{21}O_4N$). En la combustión completa de 5,00 g de dicho compuesto orgánico se obtiene 6,294 L de CO_2 , 0,185 L de N_2 (ambos medidos en condiciones normales) y 3,123 g de H_2O . Sabiendo que la masa molecular de la cocaína es $303,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ determine la fórmula empírica y la fórmula molecular de dicha sustancia y demuestre con ello que efectivamente es cocaína. **(4 puntos)**

- El C se determina en forma de CO_2 :

$$\frac{6,294 \text{ L } CO_2}{5,00 \text{ g droga}} \frac{1 \text{ mol } CO_2}{22,4 \text{ L } CO_2} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \frac{303,35 \text{ g droga}}{1 \text{ mol droga}} = 17 \frac{\text{mol C}}{\text{mol droga}}$$

- El H se determina en forma de H_2O :

$$\frac{3,123 \text{ g } H_2O}{5,00 \text{ g droga}} \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} \frac{303,35 \text{ g droga}}{1 \text{ mol droga}} = 21 \frac{\text{mol H}}{\text{mol droga}}$$

- El N se determina en forma de N_2 :

$$\frac{0,185 \text{ L } N_2}{5,00 \text{ g droga}} \frac{1 \text{ mol } N_2}{22,4 \text{ L } N_2} \frac{2 \text{ mol N}}{1 \text{ mol } N_2} \frac{303,35 \text{ g droga}}{1 \text{ mol droga}} = 1 \frac{\text{mol N}}{\text{mol droga}}$$

- El O se determina por diferencia.

$$\frac{303,35 \text{ g droga} - \left[17 \text{ mol C } \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right] - \left[21 \text{ mol H } \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} \right] - \left[1 \text{ mol N } \frac{14 \text{ g N}}{1 \text{ mol N}} \right]}{1 \text{ mol droga}} = \frac{64,35 \text{ g O}}{\text{mol droga}}$$

$$\frac{64,35 \text{ g O}}{\text{mol droga}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 4 \frac{\text{mol O}}{\text{mol droga}}$$

La fórmula molecular o verdadera de la droga es $C_{17}H_{21}NO_4$. Como esta fórmula no se puede simplificar, la fórmula empírica o sencilla es la misma.

Como se observa, la fórmula obtenida **coincide** con la de la **cocaína**.

b) Se prepara una disolución disolviendo 9,1 g de cocaína en 50 mL de agua y se obtiene un pH de 11,09. Teniendo en cuenta que el equilibrio de disociación de la cocaína puede representarse esquemáticamente según la ecuación:



Calcule el pK_b de la cocaína.

(3 puntos)

La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_b = \frac{[C_{17}H_{22}NO_4^+][OH^-]}{[C_{17}H_{21}NO_4]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[C_{17}H_{22}NO_4^+] = [OH^-]$$

$$[C_{17}H_{21}NO_4] = c - [OH^-]$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

La concentración de la disolución es:

$$c = \frac{9,1 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4}{50 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{17}H_{21}NO_4}{303 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,6 \text{ M}$$

Si el pH de la disolución es 11,09:

$$\text{pH} = 11,09 \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 8,13 \cdot 10^{-12} \text{ M} \longrightarrow [OH^-] = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo valores:

$$K_b = \frac{(1,23 \cdot 10^{-3})^2}{0,6 - (1,23 \cdot 10^{-3})} = 2,53 \cdot 10^{-6} \longrightarrow \text{p}K_b = -\log K_b = -\log (2,53 \cdot 10^{-6}) = 5,6$$

(Este apartado coincide con el propuesto en el a) del problema 1 de Navacerrada-1996).

c) Para determinar el porcentaje de cocaína contenido en el alijo de droga intervenida se disolvieron en agua 10 g de la sustancia encontrada hasta completar 100 mL, y la disolución así obtenida se valoró con ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8 mL de la disolución de ácido clorhídrico. Determine el porcentaje en peso de cocaína presente en la muestra analizada, teniendo en cuenta que las impurezas presentes en el alijo no presentan propiedades ácido-base.

(3 puntos)

El HCl reacciona con la cocaína mol a mol:

$$8 \cdot 10^{-3} \text{ L HCl } 0,5 \text{ M} \cdot \frac{0,5 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,5 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{17}H_{21}NO_4}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{303 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4}{1 \text{ mol } C_{17}H_{21}NO_4} = 1,213 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4$$

$$\frac{1,213 \text{ g } C_{17}H_{21}NO_4}{10 \text{ g alijo}} \cdot 100 = \mathbf{12,13\% \text{ cocaína}}$$

(Este apartado coincide con el propuesto en el d) del problema 1 de Navacerrada-1996).

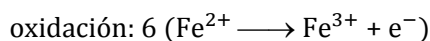
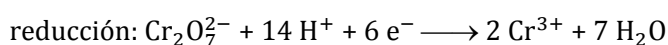
(O.Q.N. Sevilla 2010)

58. LAS APLICACIONES DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS: DESDE LA OBTENCIÓN DE ENERGÍA HASTA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS.

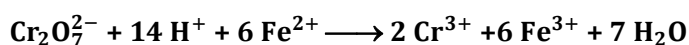
Las reacciones de oxidación-reducción son procesos de gran importancia por sus variadas aplicaciones. Así, mientras **las pilas y las baterías** transforman en energía eléctrica la energía química que se obtiene en un proceso redox, en las cubas electrolíticas se emplea la corriente eléctrica para provocar un proceso redox no espontáneo, como por ejemplo **la electrólisis del agua**. Los procesos redox encuentran también aplicaciones en **el análisis cuantitativo de minerales**.

a) El dicromato de potasio (heptaoxidocromato(VI) de potasio), en presencia de ácido clorhídrico, oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} , reduciéndose a Cr^{3+} . Ajuste, por el método del ión-electrón, la ecuación iónica de este proceso. **(1 punto)**

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

**b) ANÁLISIS DE MINERALES**

Una muestra de un mineral de hierro que pesa 2,0000 g, se disuelve en ácido clorhídrico y todo el hierro se transforma en Fe^{2+} (aq), ajustando el volumen de la disolución resultante hasta unos 50 mL, que se colocan en un matraz Erlenmeyer para su valoración con una disolución acuosa de dicromato de potasio 0,1 M. En el proceso de valoración el punto final se alcanza cuando se han consumido 35 mL del reactivo valorante. Calcule la riqueza de hierro (porcentaje en masa de hierro) en el mineral analizado. **(2 puntos)**

El número de mmoles de dicromato consumidos es:

$$35 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 0,1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 0,1 \text{ M}} = 3,5 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Relacionando dicromato con Fe^{2+} :

$$3,5 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{6 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{55,8 \text{ mg Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol Fe}^{2+}} = 1172 \text{ mg Fe}^{2+}$$

El porcentaje de hierro que contiene la muestra es:

$$\frac{1172 \text{ mg Fe}^{2+}}{2,0000 \text{ g mineral}} \frac{1 \text{ g Fe}^{2+}}{10^3 \text{ mg Fe}^{2+}} 100 = \mathbf{58,6\% \text{ Fe}}$$

c) PILAS ELECTROQUÍMICAS

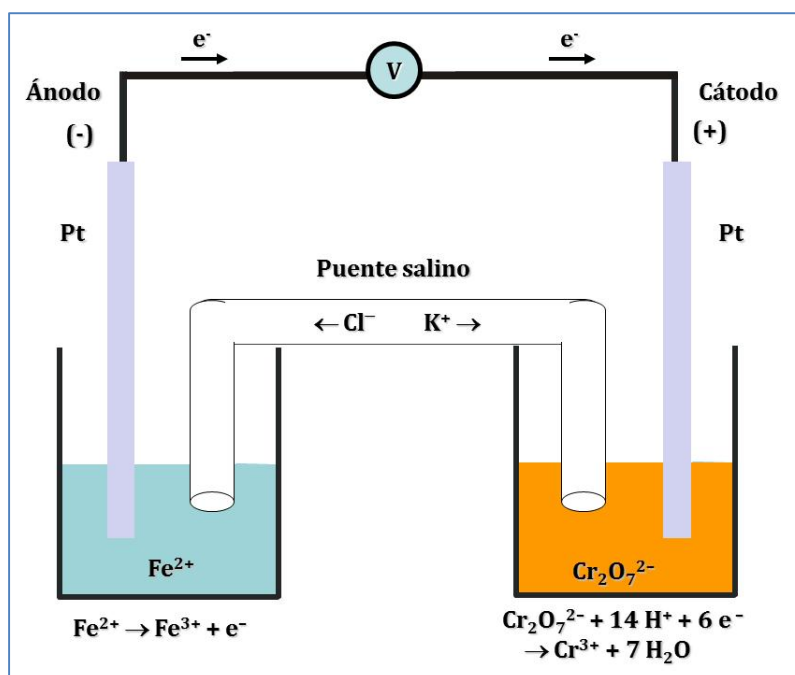
Se desea construir una pila electroquímica utilizando el proceso redox descrito en el apartado (a). Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso:

1) Haga una representación esquemática de dicha pila, indicando razonadamente el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los electrones en la pila, teniendo en cuenta que se utilizan electrodos inertes. **(1 punto)**

Datos. Potenciales estándar de reducción: $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,33 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$

- El **cátodo** se sitúa a la **derecha** de la pila y es el **electrodo con mayor potencial**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.
- El **ánodo** se sitúa a la **izquierda** de la pila y es el **electrodo con menor potencial**, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Los **electrones**, en el circuito exterior, **se dirigen** en el sentido de potenciales crecientes, desde el **ánodo** al **cátodo**.

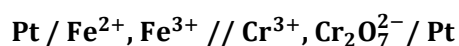
Un esquema de la pila es:



2) Establezca la notación de la pila.

(0,5 puntos)

La notación de la pila es, ánodo, puente salino (//) y cátodo:



3) Calcule la f.e.m. de la pila que podría formarse si ésta opera en condiciones estándar.

(1 punto)

La fuerza electromotriz de la pila (E_{pila}°) se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

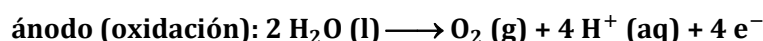
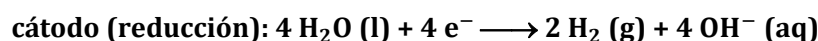
$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 1,33 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = \mathbf{0,56 \text{ V}}$$

d) ELECTRÓLISIS DEL AGUA

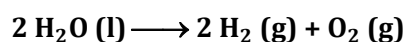
Si en un recipiente que contiene agua ligeramente acidulada se introducen dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, se producirá la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno (electrólisis del agua).

1) Escriba las correspondientes semirreacciones de reducción y de oxidación así como la reacción global que tiene lugar en la cuba electrolítica. (1 punto)

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La reacción global es:



2) A partir de los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso, calcule la energía mínima (en kJ) necesaria para electrolizar 100 g de agua. (1 punto)

Datos. Potenciales estándar de reducción: $E^{\circ} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$; $E^{\circ} (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,83 \text{ V}$;
Constante de Faraday = $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = \mathbf{-2,06 \text{ V}}$$

El valor negativo de E_{pila}° que se obtiene indica que se trata de un proceso no espontáneo.

La energía necesaria para que tenga lugar el proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE_{\text{pila}}^{\circ}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r G^{\circ} = -4 \text{ mol} \frac{96500 \text{ C}}{\text{mol}} (-2,06 \text{ V}) \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 795,2 \text{ kJ}$$

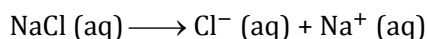
$$100 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{795,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{2208,9 \text{ kJ}}$$

e) OBTENCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CLORO

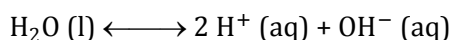
A una cuba electrolítica que contiene agua se le añade cloruro de sodio.

1) ¿Qué tiempo habrá tenido que estar circulando una corriente de 0,5 A para descargar 1 litro de cloro, en estado gaseoso medido en condiciones normales en la electrólisis del cloruro de sodio en disolución acuosa? **(1 punto)**

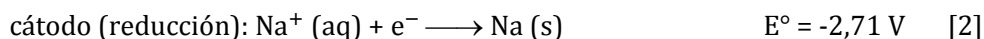
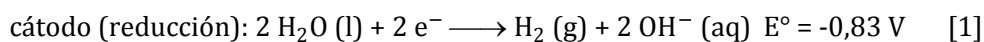
El cloruro de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



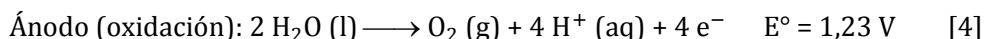
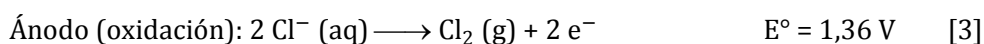
También se tiene la ionización del agua:



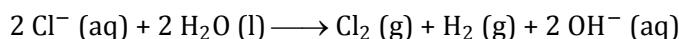
Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

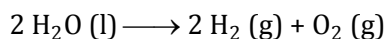


El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:



$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,36 \text{ V}) = -2,19 \text{ V}$$

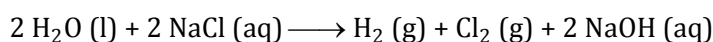
El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:



$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = (-0,83 \text{ V}) - (1,23 \text{ V}) = -2,06 \text{ V}$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de Cl_2 y O_2 . En la práctica, predomina Cl_2 debido a la alta **sobretensión** (voltaje adicional necesario para que tenga lugar la reacción en un electrodo) del O_2 comparada con la del Cl_2 .

Por tanto, se puede considerar que la reacción global es:



El NaOH (aq) se forma con los iones $\text{Na}^+ \text{ (aq)}$ y $\text{OH}^- \text{ (aq)}$ presentes en la disolución resultante.

El número de moles de Cl_2 desprendidos en el ánodo son:

$$1 \text{ L Cl}_2 \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{22,4 \text{ L Cl}_2} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2$$

Relacionando moles de Cl_2 y de electrones:

$$4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2 \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cl}_2} \frac{96500}{1 \text{ mol e}^-} = 8616 \text{ C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con su intensidad:

$$t = \frac{8616 \text{ C}}{0,5 \text{ A}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = \mathbf{4,79 \text{ h}}$$

2) ¿Qué masa de hidrógeno se habrá obtenido en el mismo tiempo?

(0,5 puntos)

Relacionando moles de Cl_2 y de H_2 :

$$4,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = \mathbf{0,089 \text{ g H}_2}$$

3) Se hace circular una corriente eléctrica de 3,5 V y 0,5 A, ¿Que coste supone la producción de 1 m^3 de cloro si el precio industrial del kW·h es de 3 céntimos de euro?

(1 punto)

Dato. $1 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$

Relacionando la cantidad de corriente para obtener 1 L de Cl_2 con la cantidad total de este:

$$\frac{8616 \text{ C}}{1 \text{ L Cl}_2} \frac{10^3 \text{ L Cl}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ Cl}_2} = 8,616 \cdot 10^6 \frac{\text{C}}{\text{m}^3}$$

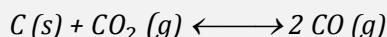
La cantidad de energía necesaria es:

$$E = 8,616 \cdot 10^6 \frac{\text{C}}{\text{m}^3} 3,5 \text{ V} \frac{1 \text{ kW}\cdot\text{h}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} = 8,38 \frac{\text{ kW}\cdot\text{h}}{\text{m}^3}$$

El precio a pagar es.

$$8,38 \frac{\text{ kW}\cdot\text{h}}{\text{m}^3} \frac{0,03 \text{ €}}{1 \text{ kW}\cdot\text{h}} = \mathbf{0,25 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}}$$

59. Considere la siguiente reacción:



a) ¿A partir de qué temperatura es espontánea o dejará de serlo? Suponga que $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ no dependen de la temperatura.

Datos.

	C (s)	CO ₂ (g)	CO (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0,0	-393,5	-110,5
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	5,7	213,6	197,9

(Datos. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

La ecuación que relaciona ΔG° , ΔH° y ΔS° es:

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

Una reacción es espontánea cuando $\Delta G^\circ < 0$, es decir cuando $\Delta H^\circ < T \Delta S^\circ$. Para determinar la espontaneidad es preciso calcular previamente los valores de ΔH° y ΔS° .

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \sum(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r H^\circ = 2 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} - 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} = 172,5 \text{ kJ} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 1,725 \cdot 10^5 \text{ J}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r S^\circ = \sum(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r S^\circ = \left[2 \text{ mol CO} \frac{197,9 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}} \right] - \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol C} \frac{5,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol C}} \right] = 176,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

En el equilibrio se cumple que $\Delta_r G = 0$:

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{1,725 \cdot 10^5 \text{ J}}{176,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}} = \mathbf{977,3 \text{ K}} \longrightarrow \text{Reacción } \mathbf{\text{espontánea}} \text{ para } \mathbf{T > 977,3 \text{ K}}$$

b) Calcule el valor de K_p y K_c a 1200 K.

La relación entre ΔG° y K_p viene dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de ΔG° a 1200 K es:

$$\Delta_r G^\circ = 172,5 \text{ kJ} - 1200 \text{ K} \cdot 176,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -39,3 \text{ kJ}$$

$$K_p = \exp \left[-\frac{-39,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8,314\cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1200 \text{ K}} \right] = \mathbf{51,4}$$

La relación entre las constantes K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = \frac{51,4}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1200 \text{ K}} = \mathbf{0,522}$$

c) En un recipiente de 1 L se introducen 20,83 g de C (s), 26,8 g de CO_2 (g) y 21,36 g de CO (g) y se calienta a 1200 K. ¿En qué sentido se producirá la reacción? Calcule el valor de la presión parcial de cada uno de los gases y la masa de C (s) presente en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$20,83 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 1,736 \text{ mol C} \quad 26,8 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,609 \text{ mol CO}_2$$

$$21,36 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 0,763 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0^2}{[\text{CO}_2]_0} = \frac{(n_{\text{CO}})_0^2}{V(n_{\text{CO}_2})_0} = \frac{(0,763)^2}{1 \cdot 0,609} = 0,956$$

Como se observa, $Q_c > K_c$ por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda**. La tabla de moles es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	1,736	0,609	0,763
$n_{\text{transformado}}$	—	—	2x
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	1,736 + x	0,609 + x	0,763 - 2x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{V \cdot n_{\text{CO}_2}}$$

$$0,522 = \frac{(0,763 - 2x)^2}{(0,609 + x)} \quad \longrightarrow \quad x = 0,081 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales de la mezcla en equilibrio son:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{(0,609 + 0,081) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1200 \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{67,90 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{(0,763 - 2 \cdot 0,081) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1200 \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{59,14 \text{ atm}}$$

La masa de C que queda en el equilibrio es:

$$20,83 \text{ g C} + \left(0,081 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) = \mathbf{21,80 \text{ g C}}$$

d) En un recipiente de 1 L se introducen 2 g de C (s) y 22 g de CO₂ (g) y se calienta a 1200 K. ¿Qué sucederá? Calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente.

Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$2 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,167 \text{ mol C} \quad 22 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,500 \text{ mol CO}_2$$

Como falta la especie CO para que se alcance el equilibrio **el sistema se desplaza hacia la derecha**. La tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	0,167	0,500	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	0,167 - x	0,500 - x	2x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que V = 1 L:

$$0,522 = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)} \quad \longrightarrow \quad x = 0,198 \text{ mol}$$

Como este valor es superior a la cantidad inicial de C (0,167 mol), se consume toda esta especie y la reacción **no alcanza el equilibrio**. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las masas de todas las sustancias presentes en el recipiente son:

$$22 \text{ g CO}_2 - \left(0,167 \text{ mol C} \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2}\right) = \mathbf{14,55 \text{ g CO}_2}$$

$$2 \cdot 0,167 \text{ mol CO} \frac{28 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = \mathbf{9,35 \text{ g CO}}$$

e) Si en las condiciones anteriores se añaden otros 3 g de C (s), calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Si inicialmente la cantidad de carbono que contiene el sistema es:

$$5 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,417 \text{ mol C}$$

Como esta cantidad es superior a la mínima necesaria para que se alcance el equilibrio (0,167 mol), la reacción ahora sí evoluciona hasta el equilibrio calculado anteriormente y las masas de todas las especies en el equilibrio son:

$$22 \text{ g CO}_2 - \left(0,198 \text{ mol C} \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2}\right) = \mathbf{13,29 \text{ g CO}_2}$$

$$2 \cdot 0,198 \text{ mol CO} \frac{28 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = \mathbf{11,09 \text{ g CO}}$$

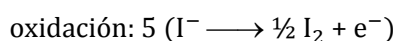
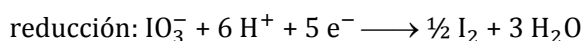
$$5 \text{ g C} - \left(0,198 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = \mathbf{2,62 \text{ g C}}$$

(O.Q.N. Valencia 2011)

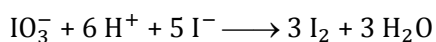
60. Los sulfitos, en bajas concentraciones, forman parte de la composición natural de los vinos. No obstante, dicho componente se añade con frecuencia desde hace siglos, en forma de dióxido de azufre, para potenciar su efecto conservante y/o antioxidante, que preserva el aroma y frescor al vino; ello permite garantizar la calidad del producto. Sin embargo, por indicación de la Directiva Comunitaria desde 2003, en la etiqueta del vino debe figurar la leyenda "contiene sulfitos", cuando el dióxido de azufre se encuentre en una concentración superior a 10 ppm (ppm significa partes por millón y equivale a mg por litro). Esta información es necesaria porque la presencia del aditivo puede ocasionar riesgos para la salud, principalmente por su capacidad alergénica, especialmente en personas que padecen asma. Así pues, determinar su concentración en los vinos comercializados constituye una tarea obligada en enología. Uno de los procedimientos para su análisis se basa en la reacción del sulfito con yodo que produce sulfato y yoduro.

a) Para disponer de la disolución de yodo como reactivo, se parte de una mezcla de yodato de potasio y de yoduro de potasio que reaccionan entre sí, en medio ácido (HCl), para formar yodo molecular. Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

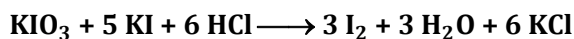
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

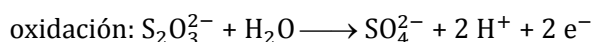
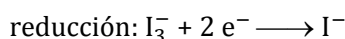


Añadiendo los iones que faltan (6 Cl⁻ y 6 K⁺) se obtiene la ecuación molecular final:

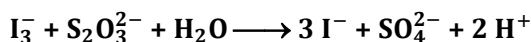


b) Para solubilizar el yodo insoluble se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ión triyoduro ($\text{I}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^-$) que es fácilmente soluble. Teniendo en cuenta esta información, escriba la reacción (en forma iónica) entre el sulfito y el triyoduro (I_3^-) debidamente ajustada.

Las semirreacciones que tienen lugar son:

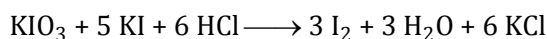


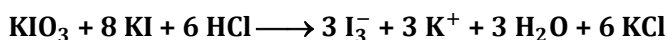
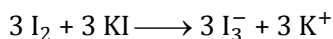
La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:



c) Calcule las cantidades de yodato y de yoduro de potasio necesarios para obtener 500 mL de disolución de I_3^- de concentración 0,005 M.

Para calcular las cantidades de yodato de potasio y de yoduro de potasio necesarias para formar el ión triyoduro se escribe la ecuación química global sumando la ecuación entre estas sustancias para producir yodo y la correspondiente entre yodo y el yoduro de potasio para formar el ion triyoduro:





Los mmoles de triyoduro que se necesitan son:

$$500 \text{ mL I}_3^- \cdot 0,005 \text{ M} \frac{0,005 \text{ mmol I}_3^-}{1 \text{ mL I}_3^- \cdot 0,005 \text{ M}} = 2,5 \text{ mmol I}_3^-$$

Relacionando triyoduro con yodato y yoduro de potasio:

$$2,5 \text{ mmol I}_3^- \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{3 \text{ mmol I}_3^-} \frac{214 \text{ mg KIO}_3}{1 \text{ mmol KIO}_3} \frac{1 \text{ g KIO}_3}{10^3 \text{ mg KIO}_3} = \mathbf{0,178 \text{ g KIO}_3}$$

$$2,5 \text{ mmol I}_3^- \frac{8 \text{ mmol KI}}{3 \text{ mmol I}_3^-} \frac{166 \text{ mg KI}}{1 \text{ mmol KI}} \frac{1 \text{ g KI}}{10^3 \text{ mg KI}} = \mathbf{1,107 \text{ g KI}}$$

d) Con el fin de determinar el contenido en sulfitos que posee un vino embotellado, se tomó una muestra de 10 mL del mismo y después de la debida preparación de la muestra, se necesitó un volumen de 2,25 mL de la disolución de I_3^- anterior hasta el final de la reacción de valoración cuando se utiliza almidón como indicador. Otra muestra de vino que no contiene sulfitos, tras el mismo tratamiento, requirió 0,15 mL de la misma disolución de I_3^- para producir idéntico cambio de color del indicador (ensayo en blanco). Calcule la cantidad de sulfito (en gramos) encontrado en la muestra analizada y exprese dicho resultado en ppm de dióxido de azufre.

Relacionando triyoduro con sulfito, descontando previamente la cantidad de triyoduro correspondiente al ensayo en blanco se obtiene la masa de sulfito en la muestra de vino:

$$(2,25 - 0,15) \text{ mL I}_3^- \cdot 0,005 \text{ M} \frac{0,005 \text{ mmol I}_3^-}{1 \text{ mL I}_3^- \cdot 0,005 \text{ M}} = 0,0105 \text{ mmol I}_3^-$$

$$0,0105 \text{ mmol I}_3^- \frac{1 \text{ mmol SO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol I}_3^-} \frac{80 \text{ mg SO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol SO}_3^{2-}} = \mathbf{0,84 \text{ mg SO}_3^{2-}}$$

La concentración de dióxido de azufre existente en el vino expresada en ppm:

$$0,0105 \text{ mmol I}_3^- \frac{1 \text{ mmol SO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol I}_3^-} \frac{1 \text{ mmol SO}_2}{1 \text{ mmol SO}_3^{2-}} \frac{64 \text{ mg SO}_2}{1 \text{ mmol SO}_2} = 0,672 \text{ mg SO}_2$$

$$\frac{0,672 \text{ mg SO}_2}{10 \text{ mL vino}} \frac{10^3 \text{ mL vino}}{1 \text{ L vino}} = \mathbf{67,2 \text{ ppm}}$$

61. Una pila galvánica consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución 1 M de dicromato potásico, 1 M de cloruro de cromo (III) y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto sumergida en una disolución 1 M de nitrato de cobalto (II). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.

Datos. $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$

$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

a) Dibuje el esquema completo de la pila que funciona en condiciones estándar.

Un esquema de la célula galvánica es:

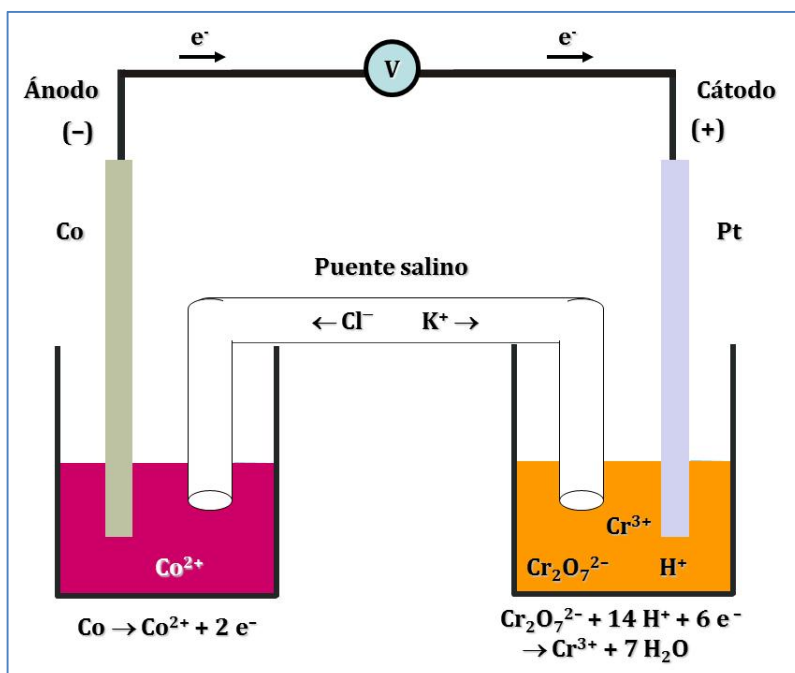
Los electrones de la célula se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

Polo positivo (cátodo):
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Polo negativo (ánodo):
 Co^{2+}/Co

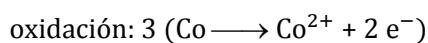
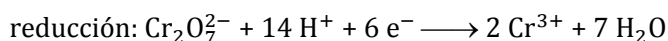
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que se reduce.

Co es el reductor, la especie que se oxida.

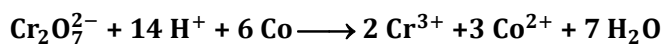


b) Escriba las dos semirreacciones y la reacción global de dicha pila.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:



c) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs estándar, ΔG° de la reacción global.

La relación entre ΔG° y el potencial o fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila, E_{pila}° , viene dado por la expresión, $\Delta G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E_{\text{pila}}^\circ > 0$.

La f.e.m. de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = (1,33 \text{ V}) - (-0,28 \text{ V}) = 1,61 \text{ V}$$

La variación de energía libre de Gibbs del proceso es:

$$\Delta G^{\circ} = -6 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 1,61 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-932 \text{ kJ}}$$

En otro experimento, se sumerge la lámina de platino en una disolución 0,05 M de dicromato potásico, 0,1 M de cloruro de cromo (III) y de pH = 3; y la lámina de cobalto en una disolución 0,001 M de nitrato de cobalto(II).

d) Calcule la fuerza electromotriz de la pila (f.e.m.) a 25°C.

Se trata de una pila en condiciones no estándar:

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{CrCl}_3] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Co}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado tipo o estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \rightarrow E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_{\text{cátodo}} = 1,33 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{(10^{-1})^2}{(5 \cdot 10^{-2}) (10^{-3})^{14}} = 0,923 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \rightarrow E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Co}^{2+}]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = -0,28 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{10^{-3}} = -0,369 \text{ V}$$

La f.e.m. de la pila es:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = (0,923 \text{ V}) - (-0,369 \text{ V}) = \mathbf{1,292 \text{ V}}$$

e) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , en estas nuevas condiciones.

La variación de energía libre de Gibbs del proceso es:

$$\Delta G = -6 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 1,292 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-748 \text{ kJ}}$$

f) Si la disolución de Co^{2+} (aq) se sustituye por otra de concentración desconocida, la fuerza electromotriz de la pila vale 1,41 V. ¿Qué concentración de Co^{2+} (aq) habrá en esta nueva disolución.

El valor de $E_{\text{ánodo}}$ es:

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{pila}} = (0,923 \text{ V}) - (1,41 \text{ V}) = -0487 \text{ V}$$

A partir de la expresión de $E_{\text{ánodo}}$:

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Co}^{2+}]}$$

$$-0487 \text{ V} = (-0,28 \text{ V}) - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Co}^{2+}]} \quad \longrightarrow \quad [\text{Co}^{2+}] = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

(O.Q.N. Valencia 2011)

62. La solubilidad del hidróxido de calcio en agua cambia mucho con la temperatura, teniendo un valor de $1,85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 0°C y de $0,77 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 100°C .

a) La reacción de disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ¿es exotérmica o endotérmica? Justifique su respuesta.

El hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es un compuesto poco soluble de $M = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A la temperatura $T_1 = 273 \text{ K}$, su solubilidad es $s_1 = 1,85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y el valor de la solubilidad molar es:

$$\frac{1,85 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{74 \text{ g Ca}(\text{OH})_2} = 0,025 \text{ M}$$

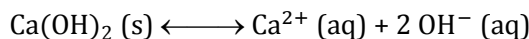
mientras que a la temperatura $T_2 = 373 \text{ K}$, su solubilidad es $s_2 = 0,77 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y la solubilidad molar es:

$$\frac{0,77 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{74 \text{ g Ca}(\text{OH})_2} = 0,0104 \text{ M}$$

Una disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura denota un proceso que se desfavorece al calentar, es decir un proceso en el que el calor de reacción aparece en los productos. Por tanto, se trata de un **proceso exotérmico**.

b) Calcule el valor de K_{ps} a ambas temperaturas.

El equilibrio correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} se obtienen los valores de los productos de solubilidad:

$$K_{ps} = s (2s)^2 = 4s^3$$

$$K_{ps(273 \text{ K})} = 4(0,025)^3 = \mathbf{6,25 \cdot 10^{-5}} \quad K_{ps(373 \text{ K})} = 4(0,0104)^3 = \mathbf{4,50 \cdot 10^{-6}}$$

c) Calcule el $\Delta_r H^\circ$.

Dato. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

La ecuación de *van't Hoff* relaciona la dependencia de la constante K_{ps} con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{ps_2}}{K_{ps_1}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{4,50 \cdot 10^{-6}}{6,25 \cdot 10^{-5}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{273} - \frac{1}{373} \right] \quad \longrightarrow \quad \Delta_r H^\circ = \mathbf{-22,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Este valor es concordante con lo que predice el apartado a.

d) Calcule el pH de la disolución saturada de este hidróxido a 25°C.

Para este cálculo es necesario calcular previamente el valor de K_{ps} a 298 K. Aplicando la ecuación de *van't Hoff*:

$$\ln \frac{K_{ps(298\text{ K})}}{6,25 \cdot 10^{-5}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right] \quad \longrightarrow \quad K_{ps(298\text{ K})} = 2,75 \cdot 10^{-5}$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} se obtiene la solubilidad molar:

$$2,75 \cdot 10^{-5} = 4s^3 \quad \longrightarrow \quad s = 0,019\text{ M}$$

Los valores de $[\text{OH}^-]$, pOH y pH de la disolución son:

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2(0,019\text{ M}) = 0,038\text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pOH} = -\log(0,038) = 1,42$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{pH} = 14 - 1,42 = \mathbf{12,58}$$

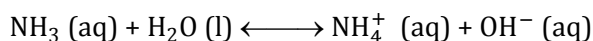
e) Si se mezclan 40,0 mL de NH_3 1,5 M con 10,0 mL de CaCl_2 0,1 M a 25°C ¿Precipitará $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Dato. $K_b(\text{NH}_3) = 1,81 \cdot 10^{-5}$

Para que se forme precipitado, es preciso que el producto iónico:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_{ps}$$

El NH_3 es una base débil y la ecuación química correspondiente a su ionización en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo c la concentración inicial de NH_3 después de la mezcla:

$$c = \frac{40\text{ mL NH}_3\ 1,5\text{ M} \cdot \frac{0,1\text{ mmol NH}_3}{1\text{ mL NH}_3\ 1,5\text{ M}}}{(10+40)\text{ mL disolución}} = 1,2\text{ M}$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{1,81 \cdot 10^{-5} \cdot 1,2} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de $[\text{Ca}^{2+}]$ una vez efectuada la mezcla es:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{10 \text{ mL Ca}^{2+} 0,1 \text{ M} + 0,1 \text{ mmol Ca}^{2+}}{(10+40) \text{ mL disolución}} = 0,02 \text{ M}$$

El valor del producto iónico es:

$$0,02 (4,7 \cdot 10^{-3})^2 = 4,34 \cdot 10^{-8}$$

Como se observa, el producto iónico es menor K_{ps} , por tanto, **no se forma precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$** .

(O.Q.N. Valencia 2011)

