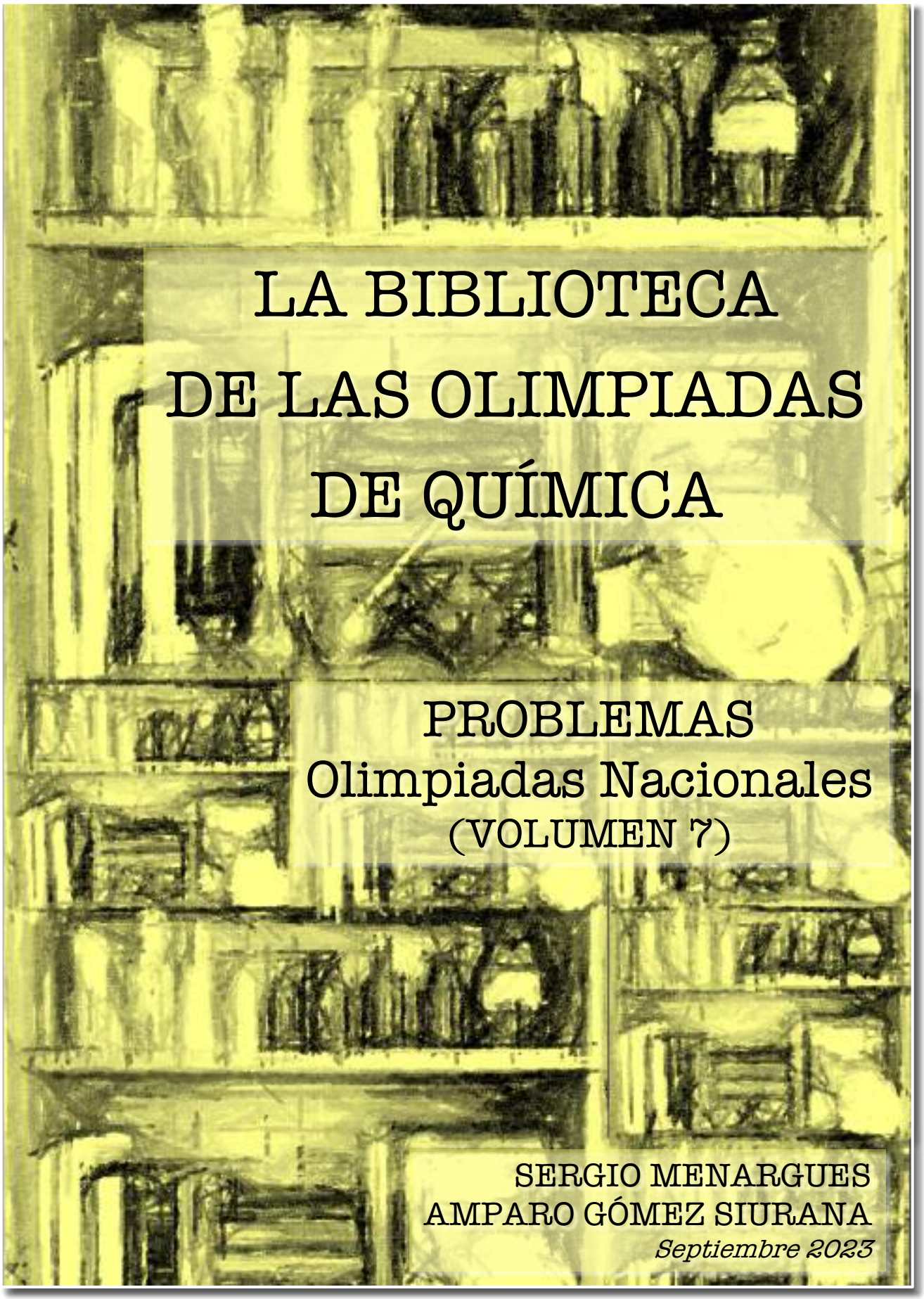


LA BIBLIOTECA DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

PROBLEMAS Olimpiadas Nacionales (VOLUMEN 7)

SERGIO MENARGUES
AMPARO GÓMEZ SIURANA

Septiembre 2023

"La química, lengua común de todos los pueblos".

INTRODUCCIÓN

Hace ya más de 20 años que los autores de este trabajo comenzaron a recopilar problemas y cuestiones propuestos en las diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Inicialmente se incluyeron solo los correspondientes a las Olimpiadas Nacionales de Química y más tarde se fueron incorporando los de algunas fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. Así se ha llegado a recopilar una colección de más de 8.000 cuestiones y problemas, que se presentan resueltos y explicados, que se ha podido realizar gracias a la colaboración de colegas y amigos que se citan al final de esta introducción y que, año a año, hacen llegar a los autores los enunciados de las pruebas en sus comunidades autónomas.

En las anteriores versiones de este material, las cuestiones y los problemas, se clasificaron por materias, indicado su procedencia y año. Dado el elevado número de ejercicios recopilados hasta la fecha, en esta nueva versión se ha modificado la forma de clasificación y se han organizado por temas, y dentro de cada tema, por subapartados, siguiendo la misma estructura que los libros de texto de Química convencionales. También hemos añadido un libro más y cambiado el título de colección por uno más sugerente, "La Biblioteca de las Olimpiadas de Química", que se le ocurrió a nuestro colega y amigo Juan Sanmartín.

Cada curso, los profesores de Química de 2° de bachillerato se enfrentan al reto de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina y, al mismo tiempo, hacer que sus estudiantes sean conscientes 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 ejercicios se propone como un posible material de apoyo para desarrollar esta labor.

Los autores reconocen y agradecen la participación de Fernando Latre David en las primeras fases de desarrollo de este Material. Desde el Colegio de Químicos y Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana, Fernando Latre David desarrolló durante muchos años una abnegada e impagable labor como impulsor y defensor de las Olimpiadas de Química.

Los enunciados de los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:
Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez, Cristina Pastoriza y Juan Sanmartín (Galicia), José Miguel Martín, Fernando Villafañe, José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel y Ana Bayón (Castilla y León), Ana Tejero, José A. Díaz-Hellín y Mª Antonia Herrero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez, Octavio Sánchez, Victoria Gil, Evaristo Ojalvo y Maribel Rodríguez (Extremadura), Pilar González y Manuel Manzano (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez y Miguel Ferrero (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Baleares), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Efraím Reyes, Pascual Román y Xabier Egaña (País Vasco), Bernardo Herradón, Mercedes Bombín y Benigno Palacios (Madrid), Eva Herrera y Miguel Ternero (Sevilla), Antonio Marchal (Jaén), Diego Navarrete y Natalia Navas (Granada).

Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo, así como a todos aquéllos que, con sus comentarios y correcciones, contribuyen a que este material pueda ir mejorando día a día, especialmente a Xabier Egaña por su exhaustiva revisión y ayuda en la detección de errores.

Los autores

ÍNDICE

1. Problemas de la IX Olimpiada Nacional (Navacerrada 1996) 1
2. Problemas de la X Olimpiada Nacional (Ciudad Real 1997) 13
3. Problemas de la XI Olimpiada Nacional (Burgos 1998) 25
4. Problemas de la XII Olimpiada Nacional (Almería 1999) 35
5. Problemas de la XIII Olimpiada Nacional (Murcia 2000) 47
6. Problemas de la XIV Olimpiada Nacional (Barcelona 2001) 57
7. Problemas de la XV Olimpiada Nacional (Oviedo 2002) 69
8. Problemas de la XVI Olimpiada Nacional (Tarazona 2003) 79
9. Problemas de la XVII Olimpiada Nacional (Valencia de D. Juan 2004) 89
10. Problemas de la XVIII Olimpiada Nacional (Luarca 2005) 101
11. Problemas de la XIX Olimpiada Nacional (Vigo 2006) 111
12. Problemas de la XX Olimpiada Nacional (Córdoba 2007) 121
13. Problemas de la XXI Olimpiada Nacional (Castellón 2008) 133
14. Problemas de la XXII Olimpiada Nacional (Ávila 2009) 149
15. Problemas de la XXIII Olimpiada Nacional (Sevilla 2010) 161
16. Problemas de la XXIV Olimpiada Nacional (Valencia 2011) 173
17. Problemas de la XXV Olimpiada Nacional (El Escorial 2012) 185
18. Problemas de la XXVI Olimpiada Nacional (Alicante 2013) 197
19. Problemas de la XXVII Olimpiada Nacional (Oviedo 2014) 211
20. Problemas de la XXVIII Olimpiada Nacional (Madrid 2015) 225
21. Problemas de la XXIX Olimpiada Nacional (Alcalá 2016) 235
22. Problemas de la XXX Olimpiada Nacional (El Escorial 2017) 243
23. Problemas de la XXXI Olimpiada Nacional (Salamanca 2018) 253
24. Problemas de la XXXII Olimpiada Nacional (Santander 2019) 267
25. Problemas de la XXXIII Olimpiada Nacional (Valencia 2020) 279
26. Problemas de la XXXIV Olimpiada Nacional (Madrid 2021) 279
27. Problemas de la XXXV Olimpiada Nacional (Santiago 2022) 281
28. Problemas de la XXXVI Olimpiada Nacional (Valencia 2023) 297

PROBLEMAS de la IX OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Navacerrada, 24-26 abril 1996)

1. Se prepara una disolución disolviendo 9,10 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:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{22}NO_4^+ + OH^-$$

a) Calcule el pK_b de la cocaína.

La concentración de la disolución de cocaína es:

$$c = \frac{9{,}10\ \text{g}\ C_{17}H_{21}NO_4}{50{,}0\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{17}H_{21}NO_4}{303{,}0\ \text{g}\ C_{17}H_{21}NO_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}601\ \text{M}$$

La expresión de la constante de basicidad de la cocaína es:

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

Haciendo los correspondientes balances de materia en el equilibrio se tiene que:

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

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

La expresión de la constante de basicidad de la cocaína queda como:

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

El valor de $[OH^-]$ para una disolución de pH = 11,09 es:

$$\text{pH} = 11{,}09 \quad \rightarrow \quad \text{pOH} = 14{,}0 - \text{pH} = 14{,}0 - 11{,}09 = 2{,}90$$

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2{,}90} = 1{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores de la constante K_b y del pK_b son, respectivamente:

$$K_b = \frac{(1{,}23 \cdot 10^{-3})^2}{0{,}601 - (1{,}23 \cdot 10^{-3})} = 2{,}52 \cdot 10^{-6} \quad \rightarrow \quad pK_b = -\log K_b = -\log (2{,}52 \cdot 10^{-6}) = 5{,}60$$

b) ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico 0,40 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:

$$\text{pH} = 8{,}10 \quad \rightarrow \quad \text{pOH} = 14{,}0 - \text{pH} = 14{,}0 - 8{,}10 = 5{,}90 \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}26 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sean x los mL de HCl 0,40 M añadidos. Los iones H_3O^+ que proporciona el HCl añadido consumen iones OH^- procedentes de la cocaína (coca) y se forma una cantidad equivalente de cloruro de cocaína.

Los mmoles de HCl añadidos son:

$$x\ \text{mL HCl 0,40 M} \cdot \frac{0{,}40\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,40 M}} = 0{,}40\ x\ \text{mmol HCl}$$

Las cantidades de cocaína inicial, cocaína consumida y cloruro de cocaína (cocaína$^+$) son, respectivamente:

$$50{,}0\ \text{mL cocaína 0,60 M} \cdot \frac{0{,}60\ \text{mmol cocaína}}{1\ \text{mL cocaína 0,60 M}} = 30\ \text{mmol cocaína}$$

$$0{,}40\ x\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol cocaína}}{1\ \text{mmol HCl}} = 0{,}40\ x\ \text{mmol cocaína}$$

$$0{,}40\ x\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol cocaína}^+}{1\ \text{mmol HCl}} = 0{,}40\ x\ \text{mmol cocaína}^+$$

Suponiendo volúmenes aditivos, las concentraciones de cocaína y cloruro de cocaína son, respectivamente:

$$[\text{cocaína}] = \frac{30\ \text{mmol cocaína} - 0{,}40\ x\ \text{mmol cocaína}}{(50{,}0 + x)\ \text{mL disolución}} = \frac{(30 - 0{,}40\ x)\ \text{mmmol cocaína}}{(50{,}0 + x)\ \text{mL disolución}}$$

$$[\text{cocaína}^+] = \frac{0{,}40\ x\ \text{mmol cocaína}^+}{(50{,}0 + x)\ \text{mL disolución}}$$

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

La mezcla formada por cloruro de cocaína y la cocaína sobrante se comporta como una disolución tampón. Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene:

$$2{,}5{\cdot}10^{-6} = \frac{\dfrac{0{,}40\ x}{50{,}0 + x}}{\dfrac{30 - 0{,}40\ x}{50{,}0 + x}} \cdot 1{,}26{\cdot}10^{-6} \qquad \rightarrow \qquad x = 50\ \text{mL HCl 0,40 M}$$

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

El NaOH añadido se neutraliza con el HCl introducido en el apartado anterior de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando la cantidad de NaOH añadido con el HCl del apartado anterior:

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

$$4{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 4{,}0\ \text{mmol HCl}$$

Haciendo un balance de materia para el HCl:

$$50{,}0\ \text{mL HCl 0,40 M} \cdot \frac{0{,}40\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,40 M}} = 20\ \text{mmol HCl}$$

$$20\ \text{mmol HCl (inicial)} - 4{,}0\ \text{mmol HCl (neutralizado)} = 16\ \text{mmol HCl (exceso)}$$

Relacionando esta cantidad con la cocaína y el cloruro de cocaína se tiene:

$$16\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol cocaína}}{1\ \text{mmol HCl}} = 16\ \text{mmol cocaína}$$

$$16\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol cocaína}^+}{1\ \text{mmol HCl}} = 16\ \text{mmol cocaína}^+$$

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

$$[\text{cocaína}] = \frac{30\ \text{mmol cocaína} - 16\ \text{mmol cocaína}}{100\ \text{mL disolución}} = 0{,}14\ \text{M}$$

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

$$[\text{cocaína}^+] = [\text{cocaína}^+]_{\text{anterior}} + [\text{cocaína}^+]_{\text{formada}} = (x + 0{,}16)\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en K_b:

$$2{,}5{\cdot}10^{-6} = \frac{(x + 0{,}16) \cdot x}{0{,}14} \qquad \rightarrow \qquad x = [\text{OH}^-] = 2{,}2{\cdot}10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (2{,}2{\cdot}10^{-6}) = 5{,}7 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - \text{pH} = 14 - 5{,}7 = 8{,}3$$

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 0,50 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8,0 mL de la disolución de ácido clorhídrico.

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

Relacionando HCl con cocaína:

$$8{,}0\ \text{mL HCl 0,50 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,50 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,50 M}} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,50 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol cocaína}}{1\ \text{mol HCl}} = 4{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol cocaína}$$

$$4{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol cocaína} \cdot \frac{303{,}0\ \text{g cocaína}}{1\ \text{mol cocaína}} = 1{,}2\ \text{g cocaína}$$

Relacionando la cocaína con la muestra se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{1{,}2\ \text{g cocaína}}{10\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 12\ \%\ \text{cocaína}$$

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

En el punto de equivalencia solo hay cloruro de cocaína:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

Esta sustancia en disolución acuosa se hidroliza según:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+\ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrows \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

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

Haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[\text{cocaína}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{cocaína}^+]_0 = [\text{cocaína}^+] + [\text{cocaína}]$$

La expresión y el valor de la constante de acidez del $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$ son, respectivamente:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{cocaína}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_\text{a} = \frac{K_\text{w}}{K_{\text{b (coca)}}} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{2{,}5{\cdot}10^{-6}} = 4{,}0{\cdot}10^{-9}$$

La concentración de cocaína^+ en el punto de equivalencia es:

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

Los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$4{,}0\cdot10^{-9} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}037 - [H_3O^+]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}2\cdot10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(1{,}2\cdot10^{-5}\right) = 4{,}9$$

2. Si el producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) a 25 °C es $1{,}0\cdot10^{-9}$. Calcule:
a) Su solubilidad expresada en gramos por 100 mL.

La ecuación química correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del PbI_2 y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2\,s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s\cdot(2\,s)^2 = 4\,s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}0\cdot10^{-9} = 4\,s^3 \quad \rightarrow \quad s = 6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Expresando la solubilidad en g por cada 100 mL:

$$100\ \text{mL disolución}\cdot\frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ PbI_2}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{461{,}0\ \text{g}\ PbI_2}{1\ \text{mol}\ PbI_2} = 0{,}029\ \text{g/100 mL}$$

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

$$500\ \text{mL disolución}\cdot\frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ Pb^{2+}}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{207{,}2\ \text{g}\ Pb^{2+}}{1\ \text{mol}\ Pb^{2+}} = 0{,}065\ \text{g}\ Pb^{2+}$$

$$500\ \text{mL disolución}\cdot\frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{2\cdot(6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ I^-)}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{126{,}9\ \text{g}\ I^-}{1\ \text{mol}\ I^-} = 0{,}080\ \text{g}\ I^-$$

c) La concentración de iones yoduro y plomo(II) en el equilibrio así como los gramos de sal que precipitan cuando se mezclan 50 mL de una disolución $1{,}0\cdot10^{-4}$ M de yoduro de sodio con otros 50 mL de disolución $1{,}0\cdot10^{-3}$ M de nitrato de plomo(II).

Al mezclar disoluciones de $Pb(NO_3)_2$ y NaI se produce la reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$2\ NaI(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \rightarrow PbI_2(aq) + 2\ NaNO_3(aq)$$

Considerando volúmenes aditivos las concentraciones iónicas son:

$$[I^-] = \frac{50\ \text{mL NaI}\ 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}\cdot\dfrac{1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mmol NaI}}{1\ \text{mL NaI}\ 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}}}{(50+50)\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ I^-}{1\ \text{mmol NaI}} = 5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{50\ \text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\dfrac{1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2}{\text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}}}{(50+50)\ \text{mL disolución}}\frac{1\ \text{mmol}\ Pb^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_s:

$$[Pb^{2+}]\,[I^-]^2 > K_s$$

$$(5{,}0\cdot10^{-4})\cdot(5{,}0\cdot10^{-5})^2 = 1{,}3\cdot10^{-10}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_s, por tanto, no se forma precipitado.

d) La concentración de iones yoduro y plomo(II) y los gramos de sal que precipitan cuando a la disolución formada en el apartado anterior se le añaden 3,32 g de yoduro de potasio.
(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 de I^- es:

$$[I^-] = \frac{5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol}\ I^-}{\text{L disolución}} + \frac{3{,}22\ \text{g KI}\cdot\dfrac{1\ \text{mol KI}}{166{,}0\ \text{g KI}}}{100\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ I^-}{1\ \text{mol KI}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}20\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-4})\cdot(0{,}20)^2 = 2{,}0\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí se forma precipitado.

Llamando x a la concentración de sustancia, en mol L^{-1}, que precipita y sustituyendo en la expresión de K_s se obtiene:

$$1{,}0\cdot10^{-9} = (5{,}0\cdot10^{-4} - x)\cdot(0{,}2{,}0 - x)^2 \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Las concentraciones iónicas en el equilibrio son:

$$[I^-] = (0{,}20 - 5{,}0\cdot10^{-4}) \approx 0{,}20\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{1{,}0\cdot10^{-9}}{0{,}20^2} = 2{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La masa de precipitado formado es:

$$(50 + 50)\ \text{mL disolución}\cdot\frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ PbI_2}{\text{L disolución}}\cdot\frac{461{,}0\ \text{g}\ PbI_2}{1\ \text{mol}\ PbI_2} = 0{,}023\ \text{g}\ PbI_2$$

(Este problema ha sido propuesto con todos sus apartados en O.Q.L. Granada 2014).

3. La descomposición térmica del hidrogenocarbonato 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 esta "suba" al hornear el pan.
Suponga en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.
a) Ajuste la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) Calcule 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	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
Hidrogenocarbonato de sodio (s)	–947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	–1.131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	–393,5	213,6
Agua (g)	–241,8	188,7

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(Na_2CO_3)] - 2\,\Delta_f H°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{-947{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NaHCO_3}\right) = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [S°(H_2O) + S°(CO_2) + S°(Na_2CO_3)] - 2\,S°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol}\ H_2O \cdot \text{K}}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{mol}\ CO_2 \cdot \text{K}}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{136{,}0\ \text{J}}{\text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \text{K}}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{102{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \text{K}}\right) = 334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como el valor de $\Delta G° > 0$, se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C. En este tipo de reacciones en las que:

▪ $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico) ▪ $\Delta S > 0$, (aumenta el desorden)

la reacción se vuelve espontánea a temperaturas elevadas, ya que, ΔG se hace negativo. Considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 386{,}4\ \text{K} \rightarrow 113{,}3\ °\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 113{,}3$ °C.

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

La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

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

$$K_{p(25\,°C)} = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 6{,}78{\cdot}10^{-6}$$

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

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ Σ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 0 = 2$

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

$$K_c = (6{,}78{\cdot}10^{-6}) \cdot [0{,}08206 \cdot (25 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}14{\cdot}10^{-8}$$

Si se calienta a 125 °C una muestra de 100 g de hidrogenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de capacidad 2,0 L:

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 hidrogenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

La ecuación de van't Hoff (1884) indica la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura y permite calcular el valor de K_p a 125 °C:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{RT}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{K_{p\,(125)}}{6{,}78 \cdot 10^{-6}} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})} \cdot \left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{398\ \text{K}}\right) \qquad \rightarrow \qquad K_{p\,(125)} = 3{,}25$$

Se trata de un equilibrio hereogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{CO_2})\ (p_{H_2O})$$

d-1) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales, por tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial del gas es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{3{,}25} = 1{,}80 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} = 2p = 2 \cdot (1{,}80 \text{ atm}) = 3{,}60 \text{ atm}$$

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

$$n_{CO_2} = \frac{1{,}80 \text{ atm} \cdot 2{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (125 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}110 \text{ mol } CO_2$$

La masa de $NaHCO_3$ que se descompone es:

$$0{,}110 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = 18{,}5 \text{ g } NaHCO_3$$

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

$$100 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (inicial)} - 18{,}5 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (transformado)} = 81{,}5 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (equilibrio)}$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

$$0{,}110 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 11{,}7 \text{ g } Na_2CO_3$$

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

$$81{,}5 \text{ g } NaHCO_3 + 11{,}7 \text{ g } Na_2CO_3 = 93{,}2 \text{ g sólidos}$$

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 utilizan las ecuaciones que relacionan K_p y $\Delta G°$:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° \\ \Delta G° = -RT \ln K_p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad T = \frac{\Delta H°}{\Delta S° - R \ln K_p}$$

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

$$K_p = p^2 = \frac{(p_{total})^2}{4} = \frac{5{,}0^2}{4} = 6{,}3$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que la temperatura de equilibrio es:

$$T = \frac{129{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}}{(334{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - [(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (\ln 6{,}3)]} = 405 \text{ K} \rightarrow 132 \text{ °C}$$

4. Un estudiante de Química observó en el laboratorio que al añadir 500 mL de ácido clorhídrico 0,050 M a 0,2790 g de limaduras de Fe metálico, este último se disolvía:
a) Escriba la reacción de disolución del Fe metálico con el ácido clorhídrico.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:

$$Fe(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

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 lo tanto, se está dando por supuesto que el Fe es el reactivo limitante y que el HCl se encuentra en exceso. Las cantidades de HCl inicial y consumida son:

$$500\ \text{mL HCl 0,050 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,050 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,050 M}} \cdot \frac{0{,}050\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,050 M}} = 0{,}025\ \text{mol HCl (inicial)}$$

$$0{,}2790\ \text{g Fe} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Fe}} = 0{,}0100\ \text{mol HCl (gastado)}$$

El valor de [HCl] de la disolución resultante es:

$$[\text{HCl}] = \frac{0{,}025\ \text{mol HCl (inicial)} - 0{,}0100\ \text{mol HCl (gastado)}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}030\ \text{mol L}^{-1}$$

Como el HCl es un ácido fuerte, está totalmente disociado en iones de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El balance de materia correspondiente al HCl es:

$$[\text{HCl}] = [H_3O^+] = 0{,}030\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$\text{pH} = -\log(0{,}030) = 1{,}5$$

c) Si a la disolución anterior se añaden 0,2409 g de $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ¿cuál será el potencial de equilibrio de la disolución resultante?
(Dato. Potencial normal de reducción: $E°\ (Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}77$ V).

El Fe inicial se oxida todo a Fe^{2+} y su concentración en la nueva disolución formada es:

$$[Fe^{2+}] = \frac{0{,}2790\ \text{g Fe}^{2+}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}^{2+}}{55{,}8\ \text{g Fe}^{2+}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El Fe^{3+} lo proporciona la sal hidratada, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, disuelta y su concentración es:

$$[Fe^{3+}] = \frac{0{,}2409\ \text{g hidrato}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol hidrato}}{481{,}8\ \text{g hidrato}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}^{3+}}{1\ \text{mol hidrato}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

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

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{n} \log Q$$

El valor del potencial del electrodo para esas concentraciones iónicas es:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = (0{,}77\text{ V}) - \frac{0{,}0592}{1}\cdot\log\left(\frac{1{,}00\cdot10^{-2}}{1{,}00\cdot10^{-3}}\right) = 0{,}71\text{ V}$$

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 $ZnSO_4{\cdot}7H_2O$.
d) Al unir los electrodos mediante un puente salino y conectarse un voltímetro entre ambos electrodos, ¿qué diferencia de potencial debería observarse?
Escriba la semirreacción que se produce en el cátodo y la que se produce en el ánodo.
(Datos. Potenciales normales de reducción: $E°\ (Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}77$ V; $E°\ (Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$ V; $E°\ (H^+|H_2) = 0$ V; $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V).

La concentración de la disolución de Zn^{2+} es:

$$[Zn^{2+}] = \frac{5{,}748\text{ g }ZnSO_4{\cdot}7H_2O}{1{,}0\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }ZnSO_4{\cdot}7H_2O}{287{,}4\text{ g }ZnSO_4{\cdot}7H_2O}\cdot\frac{1\text{ mol }Zn^{2+}}{1\text{ mol }ZnSO_4{\cdot}7H_2O} = 2{,}0\cdot10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$$

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

$$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn$$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E_{Zn^{2+}|Zn} = E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

El valor del potencial del electrodo para esta concentración es:

$$E_{Zn^{2+}|Zn} = (-0{,}76\text{ V}) - \frac{0{,}0592}{2}\cdot\log\frac{1}{2{,}0\cdot10^{-2}} = -0{,}81\text{ V}$$

Las semirreacciones correspondientes a la reacción entre Zn y Fe^{3+} son:

Cátodo (reducción): $2\ [Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)]$

Ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

Reacción global: $2\ Fe^{3+}(aq) + Zn(s) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(aq) + Zn^{2+}(aq)$

El potencial de una pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

En este caso:

$$E_{pila} = E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} - E_{Zn^{2+}|Zn} = (0{,}71\text{ V}) - (-0{,}81\text{ V}) = 1{,}52\text{ V}$$

PROBLEMAS de la X OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Ciudad Real 1997)

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

I_2 + Ciclopenteno ⇌ Ciclopentadieno + 2 HI

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

$$\ln K_p = 17{,}39 - \frac{11.200}{T}$$

a) Calcule la energía de Gibbs, normal $\Delta G°$, para la reacción a 575 K.

Combinando las expresiones de K_p y $\Delta G°$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\left.\begin{array}{l} \ln K_p = 17{,}39 - \dfrac{11.200}{T} \\ \Delta G° = -RT \ln K_p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \Delta G° = -RT\left(17{,}39 - \frac{11.200}{T}\right)$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})\cdot 575\ \text{K}\cdot\left(17{,}39 - \frac{11.200}{575}\right) = 9{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10,0 atm y 460 K.

En primer lugar es necesario calcular el valor de K_p a 460 K:

$$\ln K_p = 17{,}39 - \frac{11.200}{460} \quad \rightarrow \quad K_p = 9{,}51\cdot10^{-4}$$

Como las cantidades iniciales de yodo y ciclopenteno son equimolares:

$$p_{I_2} = p_{C_5H_8} = \frac{p_{total}}{2} = 5{,}00\ \text{atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	I_2	C_5H_8	HI	C_5H_6
p_{inicial}	5,00	5,00	—	—
$p_{\text{transformado}}$	p	p	—	—
p_{formado}	—	—	$2\,p$	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$5{,}00 - p$	$5{,}00 - p$	$2\,p$	p

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

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

El valor de la presión correspondiente a la sustancia que se transforma es:

$$9{,}51\cdot10^{-4} = \frac{(2\,p)^2\cdot p}{(5{,}00 - p)^2}$$

Al ser $K_p << 1$ se puede suponer, sin cometer gran error, que $(5 - p) \approx 5$, con esta aproximación:

$$9{,}51\cdot10^{-4} = \frac{4\,p^3}{25{,}0} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}181\ \text{atm}$$

La presión parcial del yodo en el equilibrio es:

$$p_{I_2} = (5{,}00 - 0{,}181)\ \text{atm} = 4{,}82\ \text{atm}$$

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

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$C_5H_6 + KOH \rightarrow K(C_5H_5) + H_2O$$

d) Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro de hierro(II) tetrahidrato 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:

$$2\ K(C_5H_5) + FeCl_2{\cdot}4H_2O \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2\ KCl + 4\ H_2O$$

e) Si en el proceso del apartado anterior se parte de 10 g de cloruro de hierro(II) tetrahidrato, ¿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:

$$10\ \text{g}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O}{198{,}8\ \text{g}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O} = 0{,}050\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O$$

$$0{,}050\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Fe(C_5H_5)_2}{1\ \text{mol}\ FeCl_2{\cdot}4H_2O} \cdot \frac{185{,}5\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2}{1\ \text{mol}\ Fe(C_5H_5)_2} = 9{,}3\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2$$

Relacionando la cantidad obtenida con la cantidad teórica:

$$\eta = \frac{3{,}5\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2\ \text{(real)}}{9{,}3\ \text{g}\ Fe(C_5H_5)_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 38\ \%$$

(Este problema ha sido propuesto con todos sus apartados en O.Q.L. Sevilla 2003).

6. A) Calcule 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 que se encuentra totalmente disociado en iones de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La concentración de la disolución es:

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = \frac{2{,}3\ \text{g}\ HNO_3}{150\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ HNO_3}{63{,}0\ \text{g}\ HNO_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L}} = 0{,}24\ \text{M}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(0{,}24) = 0{,}62$$

a2) Una disolución saturada de $Ca(OH)_2$.
(Dato. $K_s = 7{,}9 \cdot 10^{-6}$. El $Ca(OH)_2$ disuelto está totalmente disociado).

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca(OH)_2(s)$ es:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Llamando s a la solubilidad molar del $Ca(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2\,s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\,s)^2 = 4\,s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$7{,}9 \cdot 10^{-6} = 4\,s^3 \quad \rightarrow \quad s = 2{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de OH^- de la disolución resultante es:

$$[OH^-] = 2 \cdot (2{,}5 \cdot 10^{-2}) = 5{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(5{,}0 \cdot 10^{-2}) = 1{,}6 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}6 = 12{,}4$$

a3) Una disolución de HCl cuya concentración es $2{,}00 \cdot 10^{-9}$ M.
(Dato. $K_w = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$).

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

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Las constantes de equilibrio de ambas reacciones son:

$$K_a = \infty$$

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

El balance de materia correspondiente al HCl es:

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

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

$$[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{OH^-}] + [\mathrm{Cl^-}] \qquad [\mathrm{OH^-}] = [\mathrm{H_3O^+}] - c$$

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

$$K_\mathrm{w} = [\mathrm{H_3O^+}]\,([\mathrm{H_3O^+}] - c)$$

$$1{,}00{\cdot}10^{-14} = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot ([\mathrm{H_3O^+}] - 2{,}00{\cdot}10^{-9})$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtiene que los valores de $[\mathrm{H_3O^+}]$ y del pH de la disolución son, respectivamente:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}01{\cdot}10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}} \quad \rightarrow \quad \mathrm{pH} = -\log(1{,}01{\cdot}10^{-7}) = 6{,}99$$

a4) Una disolución 0,40 M de metilamina, CH_3NH_2. La metilamina se comporta como base débil, tomando un H^+ del H_2O.
(Dato. $K_\mathrm{b} = 1{,}9{\cdot}10^{-5}$).

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

$$\mathrm{CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{CH_3NH_3^+}]\,[\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{CH_3NH_2}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\mathrm{CH_3NH_3^+}] = [\mathrm{OH^-}] \qquad [\mathrm{CH_3NH_2}] = c - [\mathrm{OH^-}]$$

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

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{c - [\mathrm{OH^-}]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\mathrm{b}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\mathrm{OH^-}] \approx \mathrm{c}$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{c}$$

Los valores de $[\mathrm{OH^-}]$, pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$1{,}9 \cdot 10^{-5} = \frac{[\mathrm{OH^-}]^2}{0{,}40} \quad \rightarrow \quad [\mathrm{OH^-}] = 2{,}8{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log(2{,}8{\cdot}10^{-3}) = 2{,}6 \quad \rightarrow \quad \mathrm{pH} = 14{,}0 - \mathrm{pOH} = 14{,}0 - 2{,}6 = 11{,}4$$

B) Indique razonadamente si en los siguientes casos se formarían precipitados:
b1) Al añadir 1,0 g de $AgNO_3$ a 50 mL de CH_3COOH 0,10 M suponiendo que no varía el volumen total. (Datos. K_a (CH_3COOH) = $1{,}8\cdot10^{-5}$; K_s (CH_3COOAg) = $2{,}0\cdot10^{-3}$).

Al mezclar disoluciones de $AgNO_3$ y CH_3COOH se produce la siguiente reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$CH_3COOH(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow CH_3COOAg(s) + HNO_3(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CH_3COOAg(s)$ es:

$$CH_3COOAg(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[CH_3COO^-]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[Ag^+]\,[CH_3COO^-] > K_s$$

El valor de $[Ag^+]$ considerando que la adición del sólido no afecta al volumen es:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}0\text{ g }AgNO_3 \cdot \dfrac{1\text{ mol }AgNO_3}{169{,}9\text{ g }AgNO_3}}{50\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol }Ag^+}{1\text{ mol }AgNO_3} \cdot \frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L}} = 0{,}12\text{ mol L}^{-1}$$

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

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]^2}{c}$$

El valor de $[CH_3COO^-]$ es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [CH_3COO^-] = 1{,}3\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}12)\cdot(1{,}3\cdot10^{-3}) = 1{,}6\cdot10^{-4}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_s, por tanto, no se forma precipitado.

b2) Cuando se mezclan volúmenes idénticos de una disolución de Na_2CO_3 $1{,}0\cdot10^{-4}$ M con otra de $BaCl_2$ $1{,}0\cdot10^{-3}$ M.
(Dato. K_s ($BaCO_3$) = $8{,}0\cdot10^{-10}$).

Al mezclar disoluciones de Na_2CO_3 y $BaCl_2$ se produce la siguiente reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$Na_2CO_3(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow BaCO_3(s) + 2\ NaCl(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaCO_3(s)$ es:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}] > K_s$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones iónicas son:

$$[Ba^{2+}] = \frac{V\ \text{mL}\ BaCl_2\ 10^{-3}\ \text{M} \cdot \dfrac{10^{-3}\ \text{mmol}\ BaCl_2}{1\ \text{mL}\ BaCl_2\ 10^{-3}\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ Ba^{2+}}{1\ \text{mmol}\ BaCl_2}}{(V+V)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{V\ \text{mL}\ Na_2CO_3\ 10^{-4}\ \text{M} \cdot \dfrac{10^{-4}\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mL}\ Na_2CO_3\ 10^{-4}\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}}{1\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}}{(V+V)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-4}) \cdot (5{,}0\cdot10^{-5}) = 2{,}5\cdot10^{-8}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí se forma precipitado.

C) El potencial de reducción del permanganato de potasio 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:

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

donde los valores de *x*, *y*, *z* y *n* se determinan al ajustar el semisistema de reducción.
c1) Calcule como varía el potencial de reducción del semisistema $MnO_4^-|Mn^{2+}$ en función del pH.

La semirreacción de reducción del MnO_4^- es:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

La expresión del potencial queda como:

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

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

$$E = E° + \frac{0{,}059}{5}\cdot\log[H^+]^8$$

Sustituyendo se obtiene que la expresión que permite calcular el potencial en función del pH es:

$$E = 1{,}52 - 0{,}0944\ \text{pH}$$

c2) Determine 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 ½ $Br_2|Br^-$ es de 1,07 V.

Para se produzca la reacción es necesario que $E > 1{,}07$ V; por tanto, sustituyendo este valor en la ecuación obtenida en el apartado anterior se obtiene que el valor del pH requerido debe ser:

$$1{,}52 - 0{,}0944\ \text{pH} > 1{,}07 \quad \rightarrow \quad \text{pH} < 4{,}77$$

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 °C y 762 mmHg:

$$2\ H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4\ H_2(g) + CS_2(g)$$

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

a) Calcule las constantes K_p, K_c y K_y a 700 °C.

a) La tabla de especies en el equilibrio expresada en mmol es:

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

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

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
$n_{equilibrio}$	9,60	4,77	2,84	0,711

El total de mmoles en el equilibrio es:

$$n_{total} = (9,60 + 4,77 + 2,84 + 0,711)\ \text{mmol} = 17,9\ \text{mmol}$$

y las respectivas fracciones molares son:

$$y_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n_{total}} = \frac{9,60\ \text{mmol}}{17,9\ \text{mmol}} = 0,536 \qquad y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{total}} = \frac{4,77\ \text{mmol}}{17,9\ \text{mmol}} = 0,266$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{2,84\ \text{mmol}}{17,9\ \text{mmol}} = 0,159 \qquad y_{CS_2} = \frac{n_{CS_2}}{n_{total}} = \frac{0,711\ \text{mmol}}{17,9\ \text{mmol}} = 0,0397$$

La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, K_y, es:

$$K_y = \frac{(y_{CS_2})\,(y_{H_2})^4}{(y_{CH_4})\,(y_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_y = \frac{0,0397 \cdot (0,159)^4}{0,266 \cdot (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), los valores de estas en el equilibrio son:

$$p_{CS_2} = p\ y_{CS_2} = 762\ \text{Torr} \cdot 0,0397 \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} = 0,0398\ \text{atm}$$

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

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

$$p_{CH_4} = p\ y_{H_2S} = 762\ \text{Torr} \cdot 0,536 \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} = 0,536\ \text{atm}$$

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

$$K_p = \frac{(p_{CS_2})\,(p_{H_2})^4}{(p_{CH_4})\,(p_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_p = \frac{0{,}0398 \cdot (0{,}159)^4}{0{,}266 \cdot (0{,}536)^2} = 3{,}35{\cdot}10^{-4}$$

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

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

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. Esteq. Productos gaseosos – Σ coef. Esteq. Reactivos gaseosos = 5 – 3 = 2

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_c = (3{,}35{\cdot}10^{-4}) \cdot [0{,}08206 \cdot (700 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}26{\cdot}10^{-8}$$

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

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs:

- $\Delta G° > 0$ proceso no espontáneo
- $\Delta G° < 0$ proceso espontáneo

La expresión que relaciona $\Delta G°$ con la constante de equilibrio es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (700 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \ln (3{,}35{\cdot}10^{-4}) = 64{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad del proceso a esa temperatura queda confirmada por el valor de $\Delta G° < 0$.

c) Explique cómo afectaría al equilibrio:
c1) Un aumento de la presión total.
c2) Una disminución de la concentración de CH_4.
c3) Un aumento de la temperatura si, a 700 °C, el proceso es exotérmico.

El principio de Le Châtelier (1884) 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 esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso hacia la formación de CH_4 y H_2S.

- Si disminuye la concentración de CH_4, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia la formación de CH_4 y H_2S.

- Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, 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.

(Este problema ha sido propuesto con todos sus apartados en O.Q.L. Extremadura 2001 y 2003, Asturias 2002 y Sevilla 2013 y 2014).

8. Una muestra de 30,0 g de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se quema en exceso de oxígeno y se produce 66,0 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.
a) Calcule el número de moles de átomos 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 CO_2 y el H en H_2O, los moles de átomos en la muestra del compuesto X son:

$$66{,}0\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 1{,}50\ \text{mol C}$$

$$21{,}6\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 2{,}40\ \text{mol H}$$

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

$$30{,}0\ \text{g X} - \left[1{,}50\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 2{,}40\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right] = 9{,}60\ \text{g O}$$

$$9{,}60\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 0{,}600\ \text{mol O}$$

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:

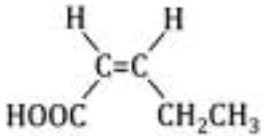
$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{1{,}50\ \text{mol C}}{30{,}0\ \text{g X}} \cdot \dfrac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 5\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \dfrac{2{,}40\ \text{mol H}}{30{,}0\ \text{g X}} \cdot \dfrac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 8\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \dfrac{0{,}600\ \text{mol O}}{30{,}0\ \text{g X}} \cdot \dfrac{100\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{fórmula molecular: } C_5H_8O_2$$

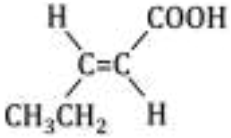
Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.
c1) Escriba las fórmulas estructurales y nombre todos los isómeros posibles.

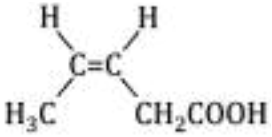
La fórmula del hidrocarburo saturado de cinco carbonos es C_5H_{12}, como la fórmula propuesta tiene cuatro átomos de hidrógeno menos quiere decir que presenta dos insaturaciones una de las cuales corresponde al grupo carbonilo, C=O. Los posibles isómeros son:

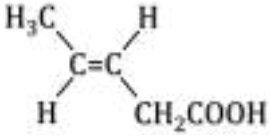
$COOH-CH=CH-CH_2-CH_3$	ácido 2-pentenoico
$COOH-C(CH_3)=CH-CH_3$	ácido 2-metil-2-butenoico
$COOH-CH_2-CH=CH-CH_3$	ácido 3-pentenoico
$COOH-CH(CH_3)-CH=CH_2$	ácido 2-metil-3-butenoico
$COOH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	ácido 4-pentenoico
$COOH-CH=C(CH_3)-CH_3$	ácido 3-metil-2-butenoico
$COOH-C(CH_2-CH_3)=CH_2$	ácido 2-etilpropenoico
$COOH-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	ácido 3-metil-3-butenoico

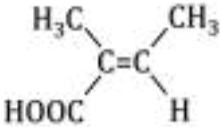
c2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica? Escriba los isómeros cis-trans.

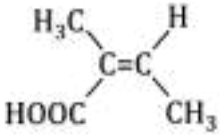

ácido cis-2-pentenoico


ácido trans-2-pentenoico


ácido cis-3-pentenoico

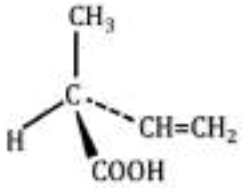

ácido trans-3-pentenoico


ácido cis-2-metil-2-butenoico


ácido trans-2-metil-2-butenoico

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

d1) Indique cuál es y señale el carbono asimétrico.

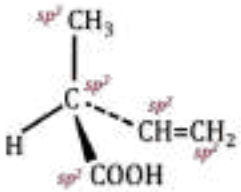


Presentará actividad óptica el isómero que tenga un carbono con los cuatro sustituyentes distintos.

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

El carbono asimétrico es el que ocupa la posición 2 en la cadena.

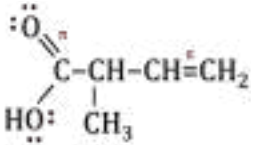
d2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?



Si el átomo de carbono presenta:

- todos los enlaces sencillos tiene hibridación sp^3
- un enlace doble tiene hibridación sp^2
- un enlace triple tiene hibridación sp

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



En los 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, esta presenta 2 enlaces π.

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

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

Se trata del átomo de hidrógeno situado en el grupo carboxilo. La reacción del compuesto con NaOH viene representada por la siguiente ecuación química:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}COOH + NaOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}COONa + H_2O$$

(Los apartados a), b) y c) de este problema han sido propuestos en la fase local de Extremadura 2001 y Baleares 2017).

PROBLEMAS de la XI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Burgos, 25-27 abril 1998)

9. La obtención de carbonato de sodio, 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 de sodio 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 1.000 °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(aq) 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 solo quede como producto residual $CaCl_2(s)$, haciendo reaccionar los productos residuales de las etapas anteriores.
Conteste las siguientes preguntas:
a) Si se desea obtener 3,00 t/día de carbonato de sodio ¿qué cantidades de caliza y sal de roca serán necesarias diariamente si su contenido en $CaCO_3$ y NaCl es el 85,0 % y 95,0 % 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:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

- Segunda etapa:

$$2\,[CO_2(g) + NH_3(g) + H_2O(l) \rightarrow NH_4HCO_3(aq)]$$

- Tercera etapa:

$$2\,[NH_4HCO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow NaHCO_3(aq) + NH_4Cl(aq)]$$

- Cuarta etapa:

$$2\,NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

- Quinta etapa:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

$$Ca(OH)_2(aq) + 2\,NH_4Cl(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(l)$$

Sumando las ecuaciones correspondientes a las cuatro primeras etapas se obtiene que la ecuación química de la reacción global es:

$$CaCO_3(s) + 2\,NaCl(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + Na_2CO_3(aq)$$

La cantidad diaria de Na_2CO_3 a obtener es:

$$1\ \text{día} \cdot \frac{3{,}00\ \text{t}\ Na_2CO_3}{\text{día}} \cdot \frac{10^6\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{t}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3} = 2{,}83 \cdot 10^4\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

Relacionando Na_2CO_3 con NaCl:

$$2{,}83 \cdot 10^4\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{2\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{58{,}5\ \text{g NaCl}}{1\ \text{mol NaCl}} = 3{,}31 \cdot 10^6\ \text{g NaCl}$$

Como se trata de sal de roca con 95,0 % de NaCl:

$$3{,}31{\cdot}10^6\ \text{g NaCl} \cdot \frac{100\ \text{g sal de roca}}{95{,}0\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{1\ \text{t sal de roca}}{10^6\ \text{g sal de roca}} = 3{,}48\ \text{t sal de roca}$$

Relacionando Na_2CO_3 con $CaCO_3$:

$$2{,}83{\cdot}10^4\ \text{mol } Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol } CaCO_3}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g } CaCO_3}{1\ \text{mol } CaCO_3} = 2{,}83{\cdot}10^6\ \text{g } CaCO_3$$

Como se trata de caliza con 85,0 % de $CaCO_3$:

$$2{,}83{\cdot}10^6\ \text{g } CaCO_3 \cdot \frac{100\ \text{g caliza}}{85{,}0\ \text{g } CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{t caliza}}{10^6\ \text{g caliza}} = 3{,}33\ \text{t caliza}$$

b) La disolución acuosa de cloruro de sodio 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 la cantidad diaria de NaCl con el agua necesaria:

$$3{,}31{\cdot}10^6\ \text{g NaCl} \cdot \frac{100\ \text{cm}^3\ H_2O}{39{,}12\ \text{g NaCl}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3\ H_2O}{10^6\ \text{cm}^3\ H_2O} = 8{,}46\ \text{m}^3\ H_2O$$

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:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

El principio de Le Châtelier (1884) 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 equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta 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 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 NH_4Cl obtenido en la tercera etapa y el $Ca(OH)_2$ obtenido en la quinta etapa:

$$2\ NH_4Cl(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + 2\ NH_3(g) + 2\ H_2O(l)$$

10. Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 g en 50,0 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 de potasio en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6605 g.

a) Determine 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 $Ag^{+}(aq)$:

$$Pb(s) + Ag(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq)$$

Al dividir en dos partes la disolución resultante de disolver la muestra, cada alícuota contendrá 0,2500 g de plomo y plata.

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

$$Pb^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) + KIO_3(aq) \rightarrow Pb(IO_3)_2(s) + AgIO_3(s)$$

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:

$$x \text{ g Ag} + y \text{ g Pb} = 0{,}2500 \text{ g aleación}$$

- Ecuación con el precipitado obtenido:

$$x \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107{,}9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol } AgIO_3}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{282{,}9 \text{ g } AgIO_3}{1 \text{ mol } AgIO_3} = 2{,}622\ x \text{ g } AgIO_3$$

$$y \text{ g Pb} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}}{207{,}2 \text{ g Pb}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Pb(IO_3)_2}{1 \text{ mol Pb}} \cdot \frac{557{,}2 \text{ g } Pb(IO_3)_2}{1 \text{ mol } Pb(IO_3)_2} = 2{,}689\ y \text{ g } Pb(IO_3)_2$$

$$2{,}622\ x \text{ g } AgIO_3 + 2{,}689\ y \text{ g } Pb(IO_3)_2 = 0{,}6605 \text{ g precipitado}$$

Resolviendo el sistema se obtiene para cada alícuota:

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

$$y = \frac{0{,}07580 \text{ g Pb}}{\text{alícuota}} \cdot \frac{2 \text{ alícuota}}{\text{muestra}} = \frac{0{,}1516 \text{ g Pb}}{\text{muestra}}$$

Expresando el resultado en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}3484 \text{ g Ag}}{0{,}5000 \text{ g aleación}} \cdot 100 = 69{,}68 \text{ \% Ag} \qquad \frac{0{,}1516 \text{ g Pb}}{0{,}5000 \text{ g aleación}} \cdot 100 = 30{,}32 \text{ \% Pb}$$

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

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

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

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?
Razone la respuesta.
Constantes de solubilidad de los yoduros, tiocianatos y bromuros de plata y de plomo:

K_s	Plata	Plomo
Yoduro	$3{,}20\cdot10^{-10}$	$8{,}49\cdot10^{-9}$
Tiocianato (sulfocianuro)	$2{,}50\cdot10^{-12}$	$2{,}11\cdot10^{-5}$
Bromuro	$5{,}35\cdot10^{-13}$	$6{,}60\cdot10^{-6}$
Yodato	$3{,}16\cdot10^{-8}$	$3{,}16\cdot10^{-13}$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que K_s. 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 $PbBr_2$ son, respectivamente:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

$$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Br^-(aq)$$

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

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-] \quad \rightarrow \quad [Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{5{,}35\cdot10^{-13}}{6{,}46\cdot10^{-2}} = 8{,}28\cdot10^{-12}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[Br^-]^2 \quad \rightarrow \quad [Br^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6{,}60\cdot10^{-6}}{1{,}46\cdot10^{-2}}} = 2{,}13\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Por tanto, precipita antes Ag^+ ya que precisa una menor concentración de Br^-.

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

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Br^-]} = \frac{5{,}35\cdot10^{-13}}{2{,}13\cdot10^{-2}} = 2{,}51\cdot10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Agente precipitante tiocianato

Las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución del AgSCN y del $Pb(SCN)_2$ spn, respectivamente:

$$AgSCN(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + SCN^-(aq)$$

$$Pb(SCN)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ SCN^-(aq)$$

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

$$K_s = [Ag^+]\,[SCN^-] \quad \rightarrow \quad [SCN^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{2{,}50\cdot10^{-12}}{6{,}46\cdot10^{-2}} = 3{,}87\cdot10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[SCN^-]^2 \quad \rightarrow \quad [SCN^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2{,}11\cdot10^{-5}}{1{,}46\cdot10^{-2}}} = 3{,}80\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

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

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

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[SCN^-]} = \frac{2{,}50\cdot10^{-12}}{3{,}80\cdot10^{-2}} = 6{,}58\cdot10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Agente precipitante yoduro

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

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

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

$$K_s = [Ag^+]\,[I^-] \quad \rightarrow \quad [I^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{3{,}20\cdot10^{-10}}{6{,}46\cdot10^{-2}} = 4{,}95\cdot10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 \quad \rightarrow \quad [I^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8{,}49\cdot10^{-9}}{1{,}46\cdot10^{-2}}} = 7{,}63\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

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

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

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[I^-]} = \frac{3{,}20\cdot10^{-10}}{7{,}63\cdot10^{-4}} = 4{,}19\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Escribiendo los resultados obtenidos en forma de tabla:

Agente precipitante	$[Ag^+]$ / mol L^{-1} cuando comienza a precipitar Pb^{2+}
bromuro	$2{,}51\cdot10^{-11}$
tiocianato	$6{,}58\cdot10^{-11}$
yoduro	$4{,}19\cdot10^{-7}$

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?

La cantidad de Ag^+ que queda en disolución después de la precipitación con ion yoduro es:

$$50{,}0\ \text{mL disolución} \cdot \frac{4{,}19\cdot10^{-7}\ \text{mmol Ag}^+}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{107{,}9\ \text{mg Ag}^+}{1\ \text{mmol Ag}^+} \cdot \frac{1\ \text{g Ag}^+}{10^3\ \text{mg Ag}^+} = 2{,}26\cdot10^{-6}\ \text{g Ag}^+$$

El porcentaje de Ag^+ que se pierde es:

$$\text{pérdidas Ag}^+ = \frac{2{,}26\cdot10^{-6}\ \text{g Ag}^+\ \text{(disolución)}}{0{,}3482\ \text{g Ag}^+\ \text{(muestra)}} \cdot 100 = 6{,}49\cdot10^{-4}\ \%$$

11. Las reacciones de combustión son aquellas en las que se produce la oxidación de una sustancia, por reacción de esta 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 termostatizado, 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 2.817 J K^{-1}. Durante el experimento se observa una elevación de la temperatura de 18,57 a 20,26 °C.
a) Calcule 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:

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

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

donde k es la capacidad calorífica total de la bomba.

$$Q_{\text{c}} = -(2.817\ \text{J K}^{-1}) \cdot (20{,}26 - 18{,}57)\ \text{K} = -4.761\ \text{J}$$

Relacionando el calor con la masa de acetona quemada:

$$Q_{\text{c}} = \frac{-4.761\ \text{J}}{0{,}2840\ \text{g}} = -1{,}676 \cdot 10^{4}\ \text{J g}^{-1}$$

b) Puesto que la bomba calorimétrica, dentro de la cual se produce la combustión, es un recipiente de paredes rígidas, ¿qué propiedad termodinámica se mide directamente a partir del calor de combustión?

En una bomba calorimétrica se mide el calor desprendido a volumen constante, que es igual a la variación de energía interna, $Q_{\text{V}} = \Delta U$.

c) Calcule la variación de energía interna por mol de acetona. (Justifique el signo, + o –, que corresponde a esta variación).

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

$$\Delta U = \frac{-1{,}676 \cdot 10^{4}\ \text{J}}{\text{g}\ C_3H_6O} \cdot \frac{58{,}0\ \text{g}\ C_3H_6O}{1\ \text{mol}\ C_3H_6O} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^{3}\ \text{J}} = -972\ \text{kJ mol}^{-1}$$

d) Escriba la reacción que ocurre en el interior de la bomba calorimétrica, indicando el estado físico de reactivos y productos a 293,41 K.

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

$$C_3H_6O(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

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 mol de gas (O_2) a 3 mol 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) Calcule la entalpía molar de la reacción de combustión, $\Delta_c H$ para $T = 293{,}41$ K.

La ecuación de Kirchhoff 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 $C_p^o = a + bT + cT^2$ J K^{-1} mol^{-1} (ver tabla de datos).

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

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:

$$\Delta_r H = (-972 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 - 4) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (293{,}41 \text{ K}) = -974 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

Sustancias	a	b · 10^3	c · 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_3COCH_3 (l)	99,32	—	—

Teniendo en cuenta la reacción de combustión:

$$CH_3COCH_3(l) + 4\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

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

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

$$3 \cdot C_{p(H_2O)}^o = 3 \cdot (74{,}48) = 233{,}4 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

Sustituyendo en la ecuación propuesta:

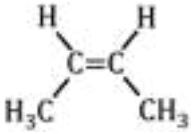
$$\Delta_r C_{p,i}^o = \Sigma \nu_i \; C_{p,i}^o \text{ (productos)} - \Sigma \nu_i \; C_{p,i}^o \text{ (reactivos)}$$

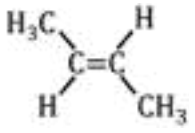
Se obtiene:

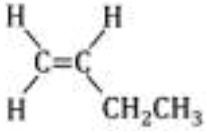
$$\Delta_r C_p^o = 137{,}0 + 9{,}65 \cdot 10^{-3}\ T - 1{,}92 \cdot 10^{-5}\ T^2 \text{ (J K}^{-1}\text{)}$$

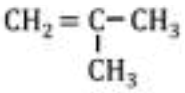
12. La reacción del alqueno terminal A (C_4H_8) con ácido bromhídrico concentrado conduce a la adición de HBr al doble enlace generando un compuesto B, que presenta un grupo terc-butilo en su estructura. La reacción de B con cianuro potásico en medio ácido diluido produce el nitrilo C (C_5H_9N), a partir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

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


cis-but-2-eno


trans-but-2-eno


but-1-eno


metilpropeno

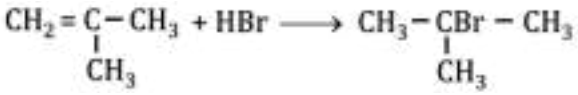
b) Calcule la fórmula empírica de B sabiendo que contiene 35,04 % de carbono; 6,57 % de hidrógeno y 58,39 % de bromo.

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 los del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

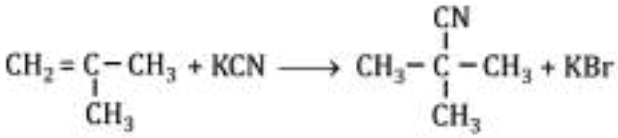
$$\left.\begin{array}{l} 35{,}04\ \text{g C}\cdot\dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 2{,}92\ \text{mol C} \\ 6{,}57\ \text{g H}\cdot\dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} = 6{,}57\ \text{mol H} \\ 58{,}39\ \text{g Br}\cdot\dfrac{1\ \text{mol Br}}{79{,}9\ \text{g Br}} = 0{,}731\ \text{mol Br} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{2{,}92\ \text{mol C}}{0{,}731\ \text{mol Br}} = 4\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol Br}} \\ \dfrac{4{,}58\ \text{mol H}}{0{,}731\ \text{mol Br}} = 9\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol Br}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{fórmula: } C_4H_9Br$$

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

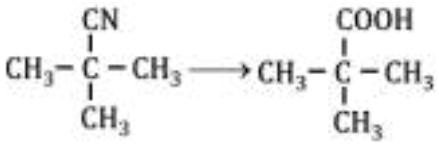
Si en la reacción entre el hidrocarburo **A** y el HBr se forma **B** que contiene el grupo t-butilo, necesariamente, **A** ha de ser el metilpropeno. De acuerdo con la regla de Markovnikov, que dice que el átomo de H es adicionado por el átomo de C más hidrogenado, por lo que el compuesto **B** es el 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 L de A, medidos en condiciones normales de presión y temperatura, obtuvo 8,5 g de D.
d) Calcule el rendimiento global del proceso.

Para obtener el rendimiento del proceso es necesario calcular previamente la cantidad teórica de compuesto D ($C_5H_{10}O_2$) que debería haber sido obtenida. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de A (C_4H_8) de los que se parte es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 5{,}6\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 0{,}25\ \text{mol}\ C_4H_8$$

Relacionando C_4H_8 con $C_5H_{10}O_2$:

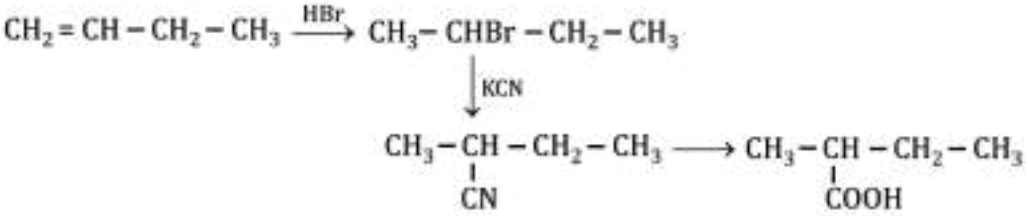
$$0{,}25\ \text{mol}\ C_4H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_5H_{10}O_2}{1\ \text{mol}\ C_4H_8} \cdot \frac{102{,}0\ \text{g}\ C_5H_{10}O_2}{1\ \text{mol}\ C_5H_{10}O_2} = 26\ \text{g}\ C_5H_{10}O_2$$

El rendimiento del proceso es:

$$\eta = \frac{8{,}5\ \text{g}\ C_5H_{10}O_2\ \text{(real)}}{26\ \text{g}\ C_5H_{10}O_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 33\ \%$$

Usando una serie similar de reacciones es posible obtener el ácido 2-metilbutanoico E ($C_5H_{10}O_2$).
e) Escriba la estructura de los hidrocarburos de partida que podrían ser utilizados para producir el ácido E.

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



PROBLEMAS de la XII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Almería, 17-19 abril 1999)

13. Calcule el pH de las siguientes disoluciones:
a) Una disolución acuosa de ácido acético de concentración 0,20 M.
(Dato. K_a ácido acético = $1{,}8\cdot10^{-5}$).

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

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

Como se cumple que

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]^2}{c}$$

El valor de la $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}20} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}9\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(1{,}9\cdot10^{-3}) = 2{,}7$$

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

La concentración de esta disolución es:

$$c = \frac{8{,}2\ \text{g}\ CH_3COONa}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COONa}{82{,}0\ \text{g}\ CH_3COONa} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

- El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.
- El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{donde} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}6\cdot10^{-10}$$

En el equilibrio se cumple que:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] \approx 0{,}20 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de la $[OH^-]$ de la disolución es:

$$5{,}9\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}20} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}1\cdot10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(1{,}1\cdot10^{-5}) = 5{,}0 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5{,}0 = 9{,}0$$

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:

$$\textbf{pH} = \textbf{p}K_\textbf{a} + \textbf{log [sal]/[ácido]}$$

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:

$$[CH_3COOH] = [CH_3COONa] = \frac{500 \text{ mL } CH_3COONa\ 0{,}20 \text{ M}}{(500 + 500) \text{ mL}} \cdot \frac{0{,}20 \text{ mmol } CH_3COONa}{1 \text{ mL } CH_3COONa\ 0{,}20 \text{ M}} = 0{,}10 \text{ M}$$

El pK_a del CH_3COOH es:

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1{,}8\cdot10^{-5}) = 4{,}7$$

Aplicando la ecuación propuesta en el enunciado se obtiene que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = 4{,}7 + \log\left(\frac{0{,}10 \text{ M}}{0{,}10 \text{ M}}\right) = 4{,}7$$

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

$$\textbf{NaA + HCl} \rightarrow \textbf{HA + NaCl}$$

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:

$$\textbf{HA + NaOH} \rightarrow \textbf{NaA + H}_\textbf{2}\textbf{O}$$

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

Calcule el pH de:

d1) La disolución preparada al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1,0 M a la disolución del apartado c).

La cantidad de HCl que se añade es:

$$10 \text{ mL HCl } 1{,}0 \text{ M} \cdot \frac{1{,}0 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 1{,}0 \text{ M}} = 10 \text{ mmol HCl}$$

Según el equilibrio propuesto en el apartado a) el HCl añadido reacciona con los iones CH_3COO^- formando CH_3COOH:

$$CH_3COONa\ (aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + NaCl(aq)$$

Las cantidades de sustancia formada y consumida son, respectivamente:

$$10 \text{ mmol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mmol HCl}} = 10 \text{ mmol } CH_3COOH$$

$$10\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol CH}_3\text{COONa}}{1\ \text{mmol HCl}} = 10\ \text{mmol CH}_3\text{COONa}$$

Considerando volúmenes aditivos, los valores de [CH_3COOH] y [CH_3COONa] son, respectivamente:

$$\frac{1\ \text{L CH}_3\text{COOH 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{1\ \text{L CH}_3\text{COOH 0,10 M}} + 10\ \text{mmol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{10^3\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}}}{1\ \text{L} + 10\ \text{mL} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}}} = 0{,}109\ \text{M}$$

$$\frac{1\ \text{L CH}_3\text{COONa 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol CH}_3\text{COONa}}{1\ \text{L CH}_3\text{COONa 0,10 M}} - 10\ \text{mmol CH}_3\text{COONa} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COONa}}{10^3\ \text{mmol CH}_3\text{COONa}}}{1\ \text{L} + 10\ \text{mL} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}}} = 0{,}0891\ \text{M}$$

Aplicando la ecuación del enunciado se obtiene que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = 4{,}7 + \log\left(\frac{0{,}0891\ \text{M}}{0{,}109\ \text{M}}\right) = 4{,}6$$

d2) Una disolución obtenida al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1,0 M a un litro de agua destilada.

Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución resultante es:

$$[\text{HCl}] = \frac{10\ \text{mL HCl 1,0 M} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 1,0 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{10^3\ \text{mmol HCl}}}{1\ \text{L} + 10\ \text{mL}\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}}} = 9{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

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

$$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

Haciendo un balance de materia se obtiene:

$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9{,}9{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\left(9{,}9{\cdot}10^{-3}\right) = 2{,}0$$

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 de potasio (disolución patrón) que vuelve a pasar todo el ion hierro(II) a hierro(III), añadiendo un indicador que 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:

reducción: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3\ e^-$

global: $2\ Fe + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 3\ H_2$

Reducido el Fe^{3+} a Fe^{2+}, a continuación, se hace reaccionar este con $Cr_2O_7^{2-}$ de acuerdo con la reacción:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $6\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

global: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$

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 hierro(II). La disolución resultante se valoró exactamente con 35,0 mL de la disolución patrón de dicromato de potasio 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:

$$35{,}0\ \text{mL disol} \cdot \frac{1\ \text{L disol}}{10^3\ \text{mL disol}} \cdot \frac{4{,}90\ \text{g}\ Cr_2O_7^{2-}}{1\ \text{L disol}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}}{294{,}0\ \text{g}\ Cr_2O_7^{2-}} \cdot \frac{6\ \text{mol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mol}\ Fe^{2+}} = 0{,}196\ \text{g}\ Fe^{2+}$$

El porcentaje de hierro que contiene el mineral es:

$$\frac{0{,}196\ \text{g Fe}}{500\ \text{mg muestra}} \cdot \frac{10^3\ \text{mg Fe}}{1\ \text{g Fe}} \cdot 100 = 39{,}2\ \%\ \text{Fe}$$

c) Sabiendo que el potencial de reducción del sistema $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$ es 1,33 V, deduzca la fórmula que determina como afecta el pH en medio ácido al potencial redox de Nernst del sistema $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$.

La semirreacción de reducción del dicromato:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

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

El valor del potencial del sistema es:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}} = E^o_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}} - \frac{0{,}0592}{6} \cdot \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]\ [H^+]^{14}}$$

Considerando que se trata del estado tipo o de referencia, $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1$ mol L^{-1}, la expresión que indica la variación del potencial con el pH del medio es:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}} = 1{,}33 - \frac{0{,}0592}{6} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^{14}} = 1{,}33 - 0{,}138\ pH$$

d) ¿En cuanto varía el potencial del sistema $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$, al aumentar el pH en una unidad?

El potencial E_1 para un pH determinado es:

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

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

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

La variación del potencial ΔE con el aumento de pH propuesto es:

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

15. En un matraz de un litro de capacidad, se introducen 4,4 g de CO_2 y 0,60 g de C(s) a 1.000°C. La reacción que tiene lugar es:

$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$

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, $\Delta G°$ de la reacción a 1.000 °C y los gramos de C(s), $CO_2(g)$ y CO(g) que hay contenidos en el matraz.

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

$$0{,}60\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}050\ \text{mol C} \qquad 4{,}4\ \text{g } CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44{,}0\ \text{g } CO_2} = 0{,}10\ \text{mol } CO_2$$

Para obtener el valor de $\Delta G°$ es necesario calcular previamente el valor de la constante K_p. La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,050	0,10	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2\,x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}050 - x$	$0{,}10 - x$	$2\,x$
n_{total}	$(0{,}10 - x) + 2\,x = (0{,}10 + x)$		

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

$$13{,}9\ \text{atm} = \frac{(0{,}10 + x)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}}$$

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

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{(2 \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 6{,}9\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}10 - 3{,}3 \cdot 10^{-2})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 7{,}0\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

El valor de la constante K_p:

$$K_p = \frac{(6{,}9)^2}{7{,}0} = 6{,}8$$

La relación entre K_p y $\Delta G°$ viene dada por la expresión

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a la temperatura propuesta es:

$$\Delta G° = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \ln(6{,}8) = -20{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las masas de las sustancias que se encuentran en equilibrio son:

$$0{,}60\ \text{g C} - \left(3{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) = 0{,}20\ \text{g C}$$

$$4{,}4\ \text{g CO}_2 - \left(3{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2}\right) = 2{,}9\ \text{g CO}_2$$

$$2 \cdot 3{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} = 1{,}9\ \text{g CO}$$

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 se tendría que haber introducido en el matraz para que en el equilibrio solo queden trazas de carbono, (10^{-5} g)?

Para este cálculo se precisa conocer el valor de la constante K_c y su expresión es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{n_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{V} = \frac{4\,x^2}{n - x} \cdot \frac{1}{V}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1$ L, valor de la constante K_c es:

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

Si al alcanzarse el equilibrio solo deben quedar 10^{-5} g de C la cantidad de este que debe transformarse es:

$$0{,}60\ \text{g C} - \left(x\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) = 10^{-5}\ \text{g C} \qquad \rightarrow \qquad x \approx 0{,}050\ \text{mol C}$$

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:

$$\frac{4 \cdot (0{,}050)^2}{n - 0{,}050} = 6{,}6{\cdot}10^{-2} \qquad \rightarrow \qquad n = 0{,}20\ \text{mol CO}_2$$

$$0{,}20\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 8{,}8\ \text{g CO}_2$$

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?

Partiendo de las cantidades iniciales del apartado a) si al final deben de quedar 0,36 g C quiere decir que al introducir también CO el equilibrio se desplaza hacia la formación de este.

$$0{,}36\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}030\ \text{mol C}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,050	0,10	n
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2\,x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}050 - x$	$0{,}10 - x$	$n + 2\,x$

El valor de x se obtiene a partir de la cantidad de C que debe quedar al alcanzarse otra vez el equilibrio:

$$0{,}050\ \text{mol C} - x\ \text{mol C} = 0{,}030\ \text{mol C} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}020\ \text{mol C}$$

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

$$\frac{(n + 2 \cdot 0{,}020)^2}{0{,}10 - 0{,}020} = 6{,}6{\cdot}10^{-2} \qquad \rightarrow \qquad n = 3{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}$$

$$3{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} = 0{,}92\ \text{g CO}$$

d) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado a) se aumenta 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 (1884) 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-Mariotte (1662), 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 tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,050	0,10	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2\,x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}050 - x$	$0{,}10 - x$	$2\,x$
n_{total}	$(0{,}10 - x) + 2\,x = (0{,}10 + x)$		

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el valor de x que permite calcular la presión de equilibrio:

$$6{,}6{\cdot}10^{-2} = \frac{4\,x^2}{(0{,}10 - x)} \cdot \frac{1}{2} \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}3{\cdot}10^{-2}\ \text{mol } CO_2$$

Considerando comportamiento ideal la presión en el equilibrio es:

$$p = \frac{\left(0{,}10 + 4{,}3{\cdot}10^{-2}\right)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 7{,}5\ \text{atm}$$

e) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado a), se introducen 4,0 g de He (gas inerte) y 2,0 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, solo aumenta la presión del sistema por la adición del nuevo componente gaseoso, pero el equilibrio permanece invariable.

El número de moles de He añadido es:

$$4{,}0\ \text{g He} \cdot \frac{1\ \text{mol He}}{4{,}0\ \text{g He}} = 1{,}0\ \text{mol He}$$

Considerando comportamiento ideal la presión de la nueva mezcla es:

$$p = \frac{\left(1{,}0 + 0{,}10 + 4{,}3 \cdot 10^{-2}\right)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.000 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 119\ \text{atm}$$

(Los apartados de este problema también han sido propuestos en la fase local de Sevilla 2006).

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 de calcio, se formaron 11,400 g de carbonato de calcio. 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:

$$M = \frac{0{,}620\ \text{g} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{748\ \text{mmHg} \cdot 246{,}3\ \text{mL}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 78{,}3\ \text{g mol}^{-1}$$

▪ El H contenido en el hidrocarburo X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{1{,}026\ \text{g}\ H_2O}{1{,}482\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{78{,}3\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El C contenido en el hidrocarburo X se transforma en CO_2 en la combustión y por reacción posterior con $Ca(OH)_2$ produce $CaCO_3$.

$$\frac{11{,}400\ \text{g}\ CaCO_3}{1{,}482\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CaCO_3} \cdot \frac{78{,}3\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 6\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera del hidrocarburo es C_6H_6.

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). $p^o_{\text{benceno}} = 75{,}0$ mmHg; $p^o_{\text{tolueno}} = 22{,}0$ mmHg).

Las fracciones molares de los componentes de la mezcla líquida son:

$$x_{C_6H_6} = \frac{86{,}5\ \text{g}\ C_6H_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_6}{78{,}0\ \text{g}\ C_6H_6}}{86{,}5\ \text{g}\ C_6H_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_6}{78{,}0\ \text{g}\ C_6H_6} + 13{,}5\ \text{g}\ C_7H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_7H_8}{92{,}0\ \text{g}\ C_7H_8}} = 0{,}883$$

Como se trata de una mezcla binaria:

$$x_{C_7H_8} = 1 - 0{,}883 = 0{,}117$$

Considerando que la mezcla líquida es ideal, se cumple la ley de Raoult (1882):

$$p_i = p_i^o\ x_i$$

Las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla líquida son, respectivamente:

$$p_{C_6H_6} = 75{,}0 \text{ mmHg} \cdot 0{,}833 = 66{,}2 \text{ mmHg}$$

$$p_{C_7H_8} = 22{,}0 \text{ mmHg} \cdot 0{,}117 = 2{,}57 \text{ mmHg}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la presión total que ejerce la fase vapor es:

$$p_{\text{total}} = p_{C_6H_6} + p_{C_7H_8} = 66{,}2 + 2{,}57 = 68{,}8 \text{ mmHg}$$

Como en la mezcla gaseosa se cumple la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

a partir de las presiones se obtiene la composición de la fase vapor:

$$y_{C_6H_6} = \frac{p_{C_6H_6}}{p} = \frac{66{,}2 \text{ mmHg}}{68{,}8 \text{ mmHg}} = 0{,}963$$

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).

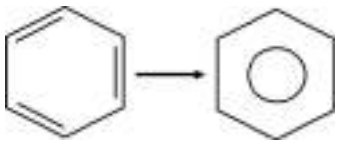
c) A partir de los siguientes datos de entalpías de hidrogenación, calcule la energía de resonancia de la molécula de benceno:

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

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^{-1}.

La entalpía de resonancia del benceno:



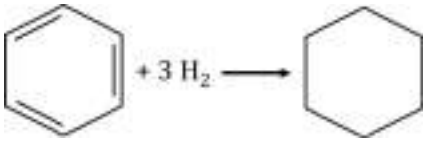
Ciclohexatrieno → Benceno $\quad\quad \Delta H = ¿?$

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:

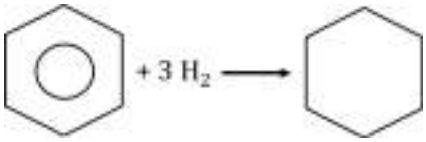
$$\left.\begin{array}{rl} \Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexeno}} & \rightarrow \quad -118{,}8 = E_{C=C} + b \\ \Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexadieno}} & \rightarrow \quad 2\,(-110{,}9) = 2\,E_{C=C} + b \end{array}\right\} \rightarrow \begin{cases} E_{C=C} = -103 \text{ kJ mol}^{-1} \\ b = -15{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\Delta H_{\text{hidrogenación ciclohexatrieno}} = 3\,E_{C=C} + b = 3 \cdot (-103 \text{ kJ mol}^{-1}) - (15{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}) = -342{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dados los siguientes datos de entalpías de hidrogenación:



Ciclohexatrieno → Ciclohexano $\quad\quad \Delta H_1 = -324{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$



Benceno → Ciclohexano $\Delta H_2 = -206{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}$

La entalpía de la reacción problema es:

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-324{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-206{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}) = -118{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEMAS de la XIII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Murcia, 8-10 abril 2000)

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:

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} + 17{,}6\ \mathrm{MeV}$$

Si fuésemos capaces de aprovechar toda la energía liberada en esta reacción, un solo 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 kWh 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 primer postulado de Bohr, el momento angular del electrón está cuantizado:

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

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

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

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:

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

La variación de energía electrónica del proceso de fusión es:

$$\Delta E_{\mathrm{electrónica}} = E_{\mathrm{He}} - E_{\mathrm{H}} = 2 \cdot (-54{,}4\ \mathrm{eV}) - 2 \cdot (-13{,}6\ \mathrm{eV}) = -81{,}6\ \mathrm{eV}$$

La energía desprendida en el proceso de fusión es:

$$E_{\mathrm{fusión}} = -17{,}6\ \mathrm{MeV} \cdot \frac{10^6\ \mathrm{eV}}{1\ \mathrm{MeV}} = -17{,}6 \cdot 10^6\ \mathrm{eV}$$

La relación entre ambas es:

$$\frac{\Delta E_{\text{electrónica}}}{E_{\text{fusión}}} = \frac{-81{,}6\ \text{eV}}{-17{,}6\cdot10^{6}\ \text{eV}}100 = 4{,}6\cdot10^{-4}\ \%$$

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:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{m\,v^2}{r} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Z\,e^2}{r^2} \\ m\,v\,r = n\dfrac{h}{2\pi} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad v = \frac{Z\,e^2}{2h\varepsilon_0\,n}$$

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:

$$\frac{v_{\text{He}}}{v_{\text{H}}} = \frac{\dfrac{Z_{\text{He}}\,e^2}{2h\varepsilon_0\,n}}{\dfrac{Z_{\text{H}}\,e^2}{2h\varepsilon_0\,n}} = \frac{Z_{\text{He}}}{Z_{\text{H}}} = 2$$

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:

$$\left.\begin{array}{l} v = \dfrac{Z\,e^2}{2h\varepsilon_0\,n} \\ m\,v\,r = n\dfrac{h}{2\pi} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad r = \frac{h^2\varepsilon_0}{Z\pi m\,e^2}n^2$$

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:

$$\frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{H}}} = \frac{\dfrac{h^2\varepsilon_0}{Z_{\text{He}}\,\pi m\,e^2}n^2}{\dfrac{h^2\varepsilon_0}{Z_{\text{H}}\,\pi m\,e^2}n^2} = \frac{Z_{\text{H}}}{Z_{\text{He}}} = \frac{1}{2}$$

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

sulfuro de zinc + oxígeno → óxido de zinc + dióxido de azufre [1]
dióxido de azufre + oxígeno → trióxido de azufre [2]
trióxido de azufre + agua → ácido sulfúrico [3]

a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53,0 % de sulfuro de zinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M?
(Dato. Densidad del ácido sulfúrico: 1,19 g cm^{-3}).

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$2\ SO_3(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(aq)$$

La ecuación global del proceso es:

$$ZnS(s) + 2\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + H_2SO_4(aq)$$

La cantidad de H_2SO_4 que contiene la disolución ácida es:

$$200\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{10^3\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 1{,}68{\cdot}10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M$$

$$1{,}68{\cdot}10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 529\ mol\ H_2SO_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS y blenda:

$$529\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mol\ ZnS}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot \frac{97{,}4\ g\ ZnS}{1\ mol\ ZnS} \cdot \frac{1\ kg\ ZnS}{10^3\ g\ ZnS} \cdot \frac{100\ kg\ blenda}{53{,}0\ kg\ ZnS} = 97{,}2\ kg\ blenda$$

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20 °C y 3,0 atm?

Relacionando ZnS con O_2:

$$529\ mol\ ZnS \cdot \frac{3\ mol\ O_2}{2\ mol\ ZnS} = 794\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(794\ mol\ O_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ K}{3{,}0\ atm} = 6{,}4{\cdot}10^3\ L\ O_2$$

c) ¿Cuál es la molalidad y porcentaje en masa del ácido sulfúrico obtenido?

Tomando como base de cálculo 10^3 cm^3 de disolución 3,15 M:

$$\frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot 100 = 25{,}9\ \%\ H_2SO_4$$

La cantidad de disolvente contenida en la disolución es:

$$10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} - 3{,}15\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} = 881\ g\ H_2O$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3{,}15\ \text{mol}\ H_2SO_4}{881\ \text{g}\ H_2O}\cdot\frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O}=3{,}57\ \text{mol kg}^{-1}$$

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:

$$v = k\,[SO_2]^a\,[O_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Llamando $x = [SO_2]$ e $y = [O_2]$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones para los diferentes experimentos:

- experimento 1: $v_1 = k\,(x)^a\cdot(y)^b = 1$
- experimento 2: $v_2 = k\,(2x)^a\cdot(y)^b = 8$
- experimento 3: $v_3 = k\,(x)^a\cdot(3y)^b = 3$

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2:

$$\frac{k\,(2x)^a\cdot(y)^b}{k\,(x)^a\cdot(y)^b}=8\quad\rightarrow\quad 2^3=2^a\quad\rightarrow\quad a=3$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 3:

$$\frac{k\,(x)^a\cdot(3y)^b}{k\,(x)^a\cdot(y)^b}=3\quad\rightarrow\quad 3^1=3^b\quad\rightarrow\quad b=1$$

El orden total de la reacción es:

$$(a+b)=3+1=4$$

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?

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

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

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1{,}5\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}{0{,}55\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}\right)=\frac{E_A}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{600\ \text{K}}-\frac{1}{625\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $E_A = 125\ \text{kJ mol}^{-1}$.

(Este problema ha sido propuesto, apartados a) y b) en O.Q.L. Baleares 2017; y a), b) y c) en O.Q.L. Granada 2014).

19. El fosgeno, $COCl_2$, nombre trivial del cloruro de carbonilo, es un gas incoloro, de olor sofocante, que licúa 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 atm 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 g 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:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

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

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pM = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{1{,}3\ \text{atm} \cdot (208{,}5\ \text{g mol}^{-1})}{(0{,}725\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1 = 0{,}85 \quad \rightarrow \quad \alpha = 85\ \%$$

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

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) se calculan los valores de estas en el equilibrio:

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = p\, y_{Cl_2} = p\frac{n\alpha}{n\,(1+\alpha)} \qquad p_{COCl_2} = p\, y_{COCl_2} = p\frac{n\,(1-\alpha)}{n\,(1+\alpha)}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = 1{,}3\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}85}{1 + 0{,}85} = 0{,}60\ \text{atm}$$

$$p_{COCl_2} = 1{,}3\ \text{atm} \cdot \frac{1 - 0{,}85}{1 + 0{,}85} = 0{,}10\ \text{atm}$$

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

$$[CO] = [Cl_2] = \frac{p_{CO}}{RT} = \frac{0{,}60\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}} = 6{,}2{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2] = \frac{p_{COCl_2}}{RT} = \frac{0{,}10 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15) \text{ K}} = 1{,}0{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

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

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{p_{COCl_2}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}60}{0{,}10} = 3{,}6$$

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 (1884) 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-Mariotte (1662), 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 equilibrio se desplazará en el sentido en el que baje esta, es decir, hacia donde descienda el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $COCl_2$.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(6{,}2{\cdot}10^{-3}) \cdot (6{,}2{\cdot}10^{-3})}{1{,}0{\cdot}10^{-3}} = 3{,}8{\cdot}10^{-2}$$

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
$c_{inicial}$	$3{,}0{\cdot}10^{-3}$	$1{,}9{\cdot}10^{-2}$	$1{,}9{\cdot}10^{-2}$
$c_{transformado}$	—	x	x
$c_{formado}$	x	—	—
$c_{equilibrio}$	$3{,}0{\cdot}10^{-3} + x$	$1{,}9{\cdot}10^{-2} - x$	$1{,}9{\cdot}10^{-2} - x$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene el valor de x:

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

Las concentraciones en el nuevo equilibrio son:

$$[CO] = [Cl_2] = (1{,}9{\cdot}10^{-2} - 3{,}4{\cdot}10^{-3}) = 1{,}6{\cdot}10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2] = (3{,}0{\cdot}10^{-3} + 3{,}4{\cdot}10^{-3}) = 6{,}4{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

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, solo aumenta la presión del sistema en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso, permaneciendo inalterable el equilibrio.

(Este problema ha sido propuesto en O.Q.L. Granada 2016).

20. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta la pilas 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 $Ag^{+}(aq)|Ag(s)$ y $Fe^{3+}(aq)|Fe^{2+}(aq)$ sea igual a cero?
(Datos. $E°\ (Ag^{+}|Ag) = +0{,}799$ V; $E°\ (Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}771$ V).

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la célula, $E°$, viene dado por la expresión $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

La notación abreviada de la pila es:

$$\underset{\text{ánodo}}{Fe^{2+}(aq)|Fe^{3+}(aq)}||\underset{\text{cátodo}}{Ag^{+}(aq)|Ag(s)}$$

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

Cátodo (reducción): $2\ [Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$

Ánodo (oxidación): $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 2\ e^{-}$

Global: $2\ Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2\ Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

Aplicando la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{o} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[red]}{[oxd]} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} E_{Ag^{+}|Ag} = 0{,}799 - \dfrac{0{,}0592}{1}\log\dfrac{1}{[Ag^{+}]} \\ \\ E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0{,}771 - \dfrac{0{,}0592}{1}\log\dfrac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \end{cases}$$

El potencial de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = E_{Ag^{+}|Ag} - E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$$

Si en este caso, $E_{pila} = 0$ y $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ se obtiene que el valor de $[Ag^{+}]$ es:

$$0{,}799\ \text{V} - 0{,}0592\ \text{V} \cdot \log\frac{1}{[Ag^{+}]} = 0{,}771\ \text{V} \qquad \rightarrow \qquad [Ag^{+}] = 0{,}337\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Determine la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción:
$Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

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

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

c) Cuando se añade mercurio líquido en exceso a una disolución acidificada de $Fe^{3+}(aq)$ de concentración 1,00 mM se comprueba que, una vez alcanzado el equilibrio, el 94,6 % del hierro inicial se ha reducido hasta $Fe^{2+}(aq)$. Calcule $E°$ para el par $Hg_2^{2+}(aq)|Hg(l)$ suponiendo que la disolución se encuentra a 25 °C y que la única reacción que se produce es:

$Hg(l) + Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$

La ecuación química ajustada es:

$$2\ Hg(l) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$$

La notación abreviada de la pila es:

$$Hg(l)|Hg_2^{2+}(aq)||Fe^{3+}(aq)|Fe^{2+}(aq)$$

ánodo cátodo

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

Cátodo (reducción): $2\ [Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)]$

Ánodo (oxidación): $2\ Hg(l) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + 2\ e^-$

Global: $2\ Fe^{3+}(aq) + 2\ Hg(l) \rightarrow 2\ Fe^{2+}\ (aq) + Hg_2^{2+}(aq)$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[Fe^{3+}] = 1{,}00\ mM - 1{,}00\ mM \cdot \frac{94{,}6\ mM\ (total)}{100\ mM\ (total)} = 5{,}40{\cdot}10^{-2}\ mM$$

$$[Fe^{2+}] = 1{,}00\ mM \cdot \frac{94{,}6\ mM\ (total)}{100\ mM\ (total)} = 9{,}46{\cdot}10^{-2}\ mM$$

$$[Hg_2^{2+}] = 9{,}46{\cdot}10^{-2}\ mM\ Fe^{2+} \cdot \frac{1\ mM\ Hg_2^{2+}}{2\ mM\ Fe^{2+}} = 4{,}73{\cdot}10^{-2}\ mM$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}]\,[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{(4{,}73{\cdot}10^{-2}) \cdot (9{,}46{\cdot}10^{-2})^2}{(5{,}40{\cdot}10^{-2})^2} = 0{,}145$$

Aplicando la ecuación de Nernst a la pila:

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0{,}0592}{2} \log K$$

Como en el equilibrio $E_{pila} = 0$, sustituyendo se obtiene el potencial estándar de la pila y a partir de este se calcula el potencial estándar del par $Hg_2^{2+}|Hg$:

$$E^o_{pila} = E^o_{Fe^{3+}\,|\,Fe^{2+}} - E^o_{Hg_2^{2+}\,|\,Hg}$$

$$0{,}771\ V - E^o_{Hg_2^{2+}\,|\,Hg} = \frac{0{,}0592}{2} \cdot \log 0{,}145 \quad \rightarrow \quad E^o_{Hg_2^{2+}\,|\,Hg} = +0{,}796\ V$$

d) Sabiendo que en medio ácido el par $MnO_4^{2-}(aq)|MnO_4^-(aq)$ tiene un potencial $E° = +0{,}56$ V, ¿qué fuerza electromotriz estándar tendrá esta semipila en medio básico?

La semirreacción de oxidación es:

$$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e^-$$

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

e) Un electrodo de hidrógeno ($p_{H_2} = 0{,}900$ atm) se sumerge en una disolución en la que existe un electrodo de referencia cuyo potencial es de 0,300 V; al conectar ambos electrodos a través de un puente salino se obtiene una pila de 0,689 V de fem. Calcule el pH de la disolución.

La notación de la pila es:

$$H_2(g,\ 0{,}900\ atm)|H^+(x\ M)||M^+_{ref}(aq)|M(s)$$
$$\text{ánodo} \qquad\qquad \text{cátodo}$$

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

Cátodo (reducción): $2\ [M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)]$

Ánodo (oxidación): $H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$

Global: $2\ M^+(aq) + H_2(g) \rightarrow 2\ M(s) + 2\ H^+(aq)$

El potencial de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = E_{ref} - E_{H^+|H_2}$$

donde:

$$E_{H^+|H_2} = E^o_{H^+|H_2} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

Teniendo en cuenta que $E^o_{H^+|H_2} = 0$ y el concepto de pH, de las ecuaciones anteriores se obtiene que el pH de la disolución es:

$$pH = \frac{E_{pila} - E^o_{ref}}{0{,}0592} - \frac{1}{2}\cdot\log(p_{H_2}) = \frac{0{,}689 - 0{,}300}{0{,}0592} - \frac{1}{2}\cdot\log(0{,}900) = 6{,}62$$

PROBLEMAS de la XIV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Barcelona, 5-7 mayo 2001)

21. En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye solo 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 °C y 50 °C, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:

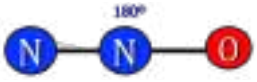
$$3\ NO(g) \rightarrow N_2O(g) + NO_2(g)$$

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

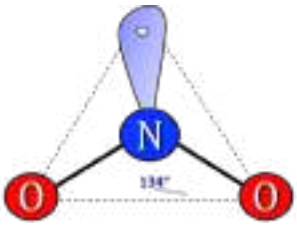
Las estructuras de Lewis correspondientes a los compuestos dados son:

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:



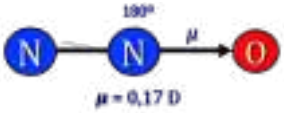
■ El N_2O se trata de una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2 a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2 por lo que su disposición y geometría molecular es lineal.

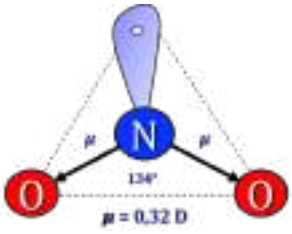


■ El NO_2 se trata de una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición de ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central es triangular, pero como sol hay dos ligandos unidos al 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 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)	NO(g)	N_2O(g)	NO_2(g)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	90,20	82,00	33,20
$S°$ (J K^{-1} mol^{-1})	210,6	219,7	235,0

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

c) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = [\Delta_f H°(N_2O) + \Delta_f H°(NO_2)] - 3\,\Delta_f H°(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{82{,}00 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{90{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [S°(N_2O) + S°(NO_2)] - 3\,S°(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{219{,}7 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O \text{ K}}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{235{,}0 \text{ J}}{\text{mol } NO_2 \text{ K}}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{210{,}6 \text{ J}}{\text{mol NO K}}\right) = -177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (-155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(-177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}\right) = 9{,}64 \cdot 10^{17}$$

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 1,0 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2,0 L a 25 °C.

Como K_p es muy grande, quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado completamente hacia la derecha. El número de moles de gas que se forman a partir del NO(g) introducido en el reactor es:

$$1{,}0 \text{ mol NO} \cdot \frac{2 \text{ mol gas}}{3 \text{ mol NO}} = 0{,}67 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de presión es:

$$p = \frac{0{,}67\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 8{,}2\ \text{atm}$$

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 (1884) 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-Mariotte (1662), si aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta ascienda, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, 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 esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, en este caso, 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 1.000 °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 $m = -\Delta H°/(2{,}303R)$, siendo R la constante de los gases y $\Delta H°$ la variación de entalpía estándar de la reacción.
Calcule el valor de K_p a 800 °C.

Escribiendo la ecuación propuesta para dos temperaturas diferentes se obtiene la siguiente expresión que se conoce como la ecuación de van't Hoff (1884):

$$\log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sustituyendo los valores dados:

$$\log \frac{K_{p_2}}{9{,}64 \cdot 10^{17}} = \frac{-155{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}}{2{,}303 \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(800 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p_2} = 2{,}01 \cdot 10^{-2}$.

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

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 CO_2.

$$\frac{5{,}15\ \text{mg}\ CO_2}{3{,}52\ \text{mg AcL}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{mg}\ CO_2}\cdot\frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol}\ CO_2}\cdot\frac{90\ \text{mg AcL}}{1\ \text{mmol AcL}}=3\frac{\text{mmol C}}{\text{mmol AcL}}$$

- El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H_2O:

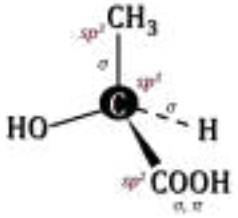
$$\frac{2{,}11\ \text{mg}\ H_2O}{3{,}52\ \text{mg AcL}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{mg}\ H_2O}\cdot\frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol}\ H_2O}\cdot\frac{90\ \text{mg AcL}}{1\ \text{mmol AcL}}=6\frac{\text{mmol H}}{\text{mmol AcL}}$$

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

$$\frac{90\ \text{mg AcL}-\left(3\ \text{mmol C}\cdot\frac{12\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}}\right)-\left(6\ \text{mmol H}\cdot\frac{1\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right)}{1\ \text{mmol AcL}}\ \text{g O}\cdot\frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}}=3\frac{\text{mmol O}}{\text{mmol AcL}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_3H_6O_3$.

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 carbono del grupo CH_3:
  Presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ
- El átomo de carbono del grupo OH:
  Presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ
- El átomo de carbono del grupo COOH:
  Presenta hibridación sp^2 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:

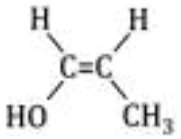
$$\text{Ácido láctico} + \text{compuesto A} \rightarrow \text{lactato de 2-propenilo} + \text{agua}$$

La fórmula del lactato de 2-propenilo es, $CH_3{-}CHOH{-}COO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, y la del alcohol (compuesto A) que reacciona, 2-propen-1-ol es, $CH_2OH{-}CH{=}CH_2$.

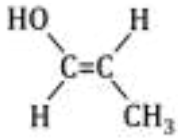
d) Represente y nombre todos los isómeros del compuesto A, indicando cuáles presentan isomería geométrica y cuáles isomería óptica.

Isómeros del 2-propen-1-ol (C_3H_6O):

- 1-propen-1-ol $CHOH{=}CH{-}CH_3$ (sí presenta isomería geométrica)



cis-1-propen-1-ol

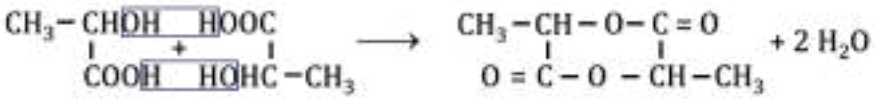


trans-1-propen-1-ol

- 1-propen-2-ol $CH_2{=}COH{-}CH_3$
- metoxieteno $CH_3{-}O{-}CH{=}CH_2$
- propanal $CHO{-}CH_2{-}CH_3$
- acetona $CH_3{-}CO{-}CH_3$
- ciclopropanol

Ninguno de los compuestos anteriores presenta isomería óptica ya que no tienen átomos de carbono asimétricos, es decir, con los cuatro sustituyentes distintos.

e) En los hidroxiácidos, la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en la misma molécula puede dar lugar a la formación de esteres 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 diester 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 estas, 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?

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

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:

$$6\,CO_2(g)+6\,H_2O(l)\rightarrow C_6H_{12}O_6(s)+6\,O_2(g)$$

c) Calcule la energía, en kJ, necesaria para la producción de 1,00 g de glucosa teniendo en cuenta que el rendimiento energético del proceso es de un 70 %.

Sustancia (25 °C)	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–393,5	–285,5	–1.274,4

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

$$\Delta H°=\Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos})-\Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H°=\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)-[6\,\Delta_f H°(H_2O)+6\,\Delta_f H°(CO_2)]=$$

$$=\left(1\text{ mol }C_6H_{12}O_6\cdot\frac{-1.274{,}4\text{ kJ}}{\text{mol }C_6H_{12}O_6}\right)-\left(6\text{ mol }H_2O\cdot\frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O}\right)+\left(6\text{ mol }CO_2\cdot\frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol }CO_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H°=2.801$ kJ mol^{-1}

La energía necesaria para producir 1,00 g de glucosa teniendo en cuenta un rendimiento del 70 % es:

$$1{,}00\text{ g }C_6H_{12}O_6\cdot\frac{1\text{ mol }C_6H_{12}O_6}{180{,}0\text{ g }C_6H_{12}O_6}\cdot\frac{2.801\text{ kJ}}{1\text{ mol }C_6H_{12}O_6}\cdot\frac{100\text{ kJ (teórico)}}{70\text{ kJ (real)}}=22{,}2\text{ kJ}$$

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:

$$C_6H_{12}O_6+H_2O+O_2\xrightarrow{\text{glucosa oxidasa}}C_6H_{12}O_7+H_2O_2$$

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:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

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

La cantidad de corriente que atraviesa el biosensor es:

$$1{,}5\ \mu A \cdot \frac{10^{-6}\ A}{1\ \mu A} \cdot 1{,}0\ h \cdot \frac{3.600\ s}{1\ h} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C\ (A\ s)} = 5{,}6{\cdot}10^{-8}\ mol\ e^-$$

Relacionando electrones y glucosa:

$$5{,}6{\cdot}10^{-8}\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ H_2O_2}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{1\ mol\ C_6H_{12}O_6}{1\ mol\ H_2O_2} \cdot \frac{180{,}0\ g\ C_6H_{12}O_6}{1\ mol\ C_6H_{12}O_6} = 5{,}6{\cdot}10^{-6}\ g\ C_6H_{12}O_6$$

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 0,10 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): $pK_{a_1} = 1{,}3$; $pK_{a_2} = 4{,}3$).

Las ecuaciones correspondientes a los equilibrios de disociación del ácido oxálico son:

$$H_2C_2O_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_2O_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a_1} = 10^{-1{,}3} = 5{,}0\cdot10^{-2}$$

$$HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a_2} = 10^{-4{,}3} = 5{,}0\cdot10^{-5}$$

El $Na_2C_2O_4$ se disuelve en agua y se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Na_2C_2O_4(s) + H_2O(l) \rightarrow C_2O_4^{2-}(aq) + 2\ Na^+(aq)$$

El ion sodio no se hidroliza por ser el ácido débil conjugado la base fuerte NaOH, mientras que el ion oxalato que es la base débil conjugada del ácido ácido débil $H_2C_2O_4$ se hidroliza según las ecuaciones:

$$C_2O_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_2O_4^-(aq) + OH^-(aq)$$

$$HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq) + OH^-(aq)$$

Las respectivas constantes de basicidad (hidrólisis) son:

$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{5{,}0\cdot10^{-5}} = 2{,}0\cdot10^{-10} \qquad K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{5{,}0\cdot10^{-2}} = 2{,}0\cdot10^{-13}$$

Según dice el enunciado, los OH^- producidos en la hidrólisis del $HC_2O_4^-$ pueden despreciarse frente a los obtenidos en la hidrólisis del $C_2O_4^{2-}$, por lo tanto, después de aplicar los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[HC_2O_4^-] = [OH^-]$$

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 $C_2O_4^{2-}$ inicial, así pues, en el equilibrio:

$$[C_2O_4^{2-}]_0 \approx [C_2O_4^{2-}]$$

La expresión de K_{b_2} queda de la forma:

$$K_{b_2} = \frac{[HC_2O_4^-]\,[OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[C_2O_4^{2-}]}$$

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH son, respectivamente:

$$2{,}0\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 4{,}5\cdot10^{-6}\ mol\ L^{-1}$$

$$pOH = -\log(4{,}5\cdot10^{-6}) = 5{,}4 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14 - 5{,}4 = 8{,}6$$

b) Determine la solubilidad, en mg L^{-1}, del oxalato de calcio en agua. (Dato. pK_s oxalato de calcio = 8,6).

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaC_2O_4(s)$ es:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 10^{-8,6} = 2,5{\cdot}10^{-9}$$

Llamando s a la solubilidad molar del CaC_2O_4 y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$2,5{\cdot}10^{-9} = s^2 \qquad \rightarrow \qquad s = 5,0{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La solubilidad en agua expresada en mg L^{-1} es:

$$\frac{5,0{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ CaC_2O_4}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{128,1\ \text{g}\ CaC_2O_4}{1\ \text{mol}\ CaC_2O_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ CaC_2O_4}{1\ \text{g}\ CaC_2O_4} = 6,4\ \text{mg}\ L^{-1}$$

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:

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \frac{10\ \text{mg}\ CaC_2O_4}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{g}\ CaC_2O_4}{10^3\ \text{mg}\ CaC_2O_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaC_2O_4}{128,1\ \text{g}\ CaC_2O_4} = 7,8{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Con estos valores el producto iónico es:

$$[C_2O_4^{2-}]\,[Ca^{2+}] = (7,8{\cdot}10^{-5}) \cdot (7,8{\cdot}10^{-5}) = 6,1{\cdot}10^{-9}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, el CaC_2O_4 no se disolverá a menos que se añada un ácido que permita eliminar iones $C_2O_4^{2-}$ del medio, con formación de iones $HC_2O_4^-$.

La máxima cantidad de $C_2O_4^{2-}$ que puede existir en disolución se obtiene a partir del producto de solubilidad del CaC_2O_4:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{2,5{\cdot}10^{-9}}{7,8{\cdot}10^{-5}} = 3,2{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El valor de $[HC_2O_4^-]$ se obtiene realizando un balance de materia:

$$[C_2O_4^{2-}]_0 = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-]$$

$$[HC_2O_4^-] = (7,8{\cdot}10^{-5}) - (3,2{\cdot}10^{-5}) = 4,6{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Según dice el enunciado, los OH^- producidos en la hidrólisis del $HC_2O_4^-$ pueden despreciarse frente a los obtenidos en la hidrólisis del $C_2O_4^{2-}$, por tanto, se considera el equilibrio:

$$C_2O_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_2O_4^-(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_{b_2} = \frac{[HC_2O_4^-]\,[OH^-]}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[C_2O_4^{2-}]} = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH son, respectivamente:

$$2{,}0\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{4{,}6\cdot10^{-5}} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}4\cdot10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log\left(1{,}4\cdot10^{-10}\right) = 9{,}9 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14 - 9{,}9 = 4{,}1$$

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:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ e^-)$

global: $5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

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 $C_2O_4^{2-}$:

$$22{,}3\ \text{mL}\ MnO_4^-\ 0{,}0212\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0212\ \text{mmol}\ MnO_4^-}{1\ \text{mL}\ MnO_4^-\ 0{,}0212\ \text{M}} \cdot \frac{5\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{2\ \text{mmol}\ MnO_4^-} = 1{,}18\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}$$

Relacionando $C_2O_4^{2-}$ con $CaCO_3$:

$$1{,}18\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CaCO_3}{1\ \text{mmol}\ Ca^{2+}} \cdot \frac{100{,}1\ \text{mg}\ CaCO_3}{1\ \text{mmol}\ CaCO_3} = 118\ \text{mg}\ CaCO_3$$

El porcentaje de $CaCO_3$ en la muestra de dolomita es:

$$\frac{118\ \text{mg}\ CaCO_3}{0{,}2342\ \text{g dolomita}} \cdot \frac{1\ \text{g}\ CaCO_3}{10^3\ \text{mg}\ CaCO_3} \cdot 100 = 50{,}5\ \%\ CaCO_3$$

f) Una disolución, ajustada a pH = 7, contiene Ca(II) 0,010 M y Mg(II) 0,010 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. pK_s oxalato de magnesio = 4,1).

En primer lugar se calcula el valor de $[Ca^{2+}]$ en disolución si precipita el 99,9 % del existente en la misma:

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}10\ \text{M (disolución)}}{100\ \text{M (total)}} \cdot 0{,}010\ \text{M} = 1{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[C_2O_4^{2-}]$ en ese instante es:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{2{,}5\cdot10^{-9}}{1{,}0\cdot10^{-5}} = 2{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $MgC_2O_4(s)$ es:

$$MgC_2O_4(s) \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}(aq) + Mg^{2+}(aq)$$

La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_s = [C_2O_4^{2-}]\,[Mg^{2+}] = 10^{-4,1} = 7{,}9{\cdot}10^{-5}$$

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_s:

$$(2{,}5{\cdot}10^{-4}) \cdot (0{,}010) = 2{,}5{\cdot}10^{-6}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que el valor del K_s del MgC_2O_4, lo que quiere decir que con ese valor de $[C_2O_4^{2-}]$, es posible precipitar el 99,9 % de Ca^{2+} sin que precipite el Mg^{2+}.

PROBLEMAS de la XV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Oviedo, 12-15 abril 2002)

25. El sistema amortiguador CO_2 / 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:

$$CO_2\ (\text{disuelto}) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

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:

$$[CO_2]_{\text{disuelto}} = k\,p_{CO_2}$$

donde $k = 3{,}01\cdot10^{-2}$ (factor de solubilidad) cuando las concentraciones se expresan en mM y la presión parcial de CO_2 (p_{CO_2}) en mmHg.

Sabiendo que una sangre de pH = 7,4 tiene una reserva alcalina de 27,1 mM de CO_2 total, calcule 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:

$$K_a = \frac{[HCO_3^-]\,[H_3O^+]}{[CO_2]_{dis}} = 10^{-6{,}1} = 7{,}9\cdot10^{-7}$$

La reserva alcalina se define como:

$$[CO_2]_{total} = [CO_2]_{dis} + [HCO_3^-] = 27{,}1\ \text{mM}$$

de donde se deduce que el valor de $[HCO_3^-]$ es:

$$[HCO_3^-] = 27{,}1 - [CO_2]_{dis}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución de pH = 7,4 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-7{,}4} = 4{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene la concentración de la fórma ácida de la disolución amortiguadora:

$$7{,}9\cdot10^{-7} = \frac{(27{,}1 - [CO_2]_{dis})\cdot(4{,}0\cdot10^{-8})}{[CO_2]_{dis}} \quad \rightarrow \quad [CO_2]_{dis} = 1{,}3\ \text{mM}$$

A partir de la expresión de la reserva alcalina se obtiene la concentración de la fórma básica de la disolución amortiguadora:

$$[HCO_3^-] = 27{,}1\ \text{mM} - 1{,}3\ \text{mM} = 26\ \text{mM}$$

b) Calcule para la sangre anterior, la presión parcial de CO_2 disuelto en el alveolo pulmonar.

Partiendo de la expresión que proporciona la ley de Henry (1803):

$$[CO_2]_{dis} = k\,p_{CO_2}$$

se obtiene el valor de la presión parcial del CO_2 disuelto es:

$$p_{CO_2} = \frac{1{,}3\ \text{mM}}{3{,}01\cdot10^{-2}\ \text{mM mmHg}^{-1}} = 43\ \text{mmHg}$$

c) Un deportista realiza un esfuerzo físico, como consecuencia del cual la presión alveolar de CO_2 desciende a 34 mmHg. Averigüe en estas condiciones el pH de su sangre si su reserva alcalina es de 27,1 mM del CO_2 total.

El valor de la concentración de gas disuelto en sangre para una presión parcial de 34 mmHg es:

$$[CO_2]_{dis} = (3{,}01\cdot10^{-2}\ \text{mM mmHg}^{-1}) \cdot 34\ \text{mmHg} = 1{,}0\ \text{mM}$$

El valor de $[HCO_3^-]$ que se obtiene a partir de la reserva alcalina es:

$$[HCO_3^-] = 27{,}1\ \text{mM} - 1{,}0\ \text{mM} = 26\ \text{mM}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene el valor de $[H_3O^+]$:

$$7{,}9\cdot10^{-7} = \frac{26\ \text{mM}}{1{,}0\ \text{mM}} \cdot [H_3O^+] \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 3{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la sangre es:

$$\text{pH} = -\log (3{,}0\cdot10^{-8}) = 7{,}5$$

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. Explique por qué este tratamiento es efectivo, qué equilibrios están involucrados e indique 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, aumenta $[CO_2]_{dis}$.

El principio de Le Châtelier (1884) 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".

Aplicado al equilibrio:

$$CO_2\ \text{(disuelto)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya $[CO_2]_{dis}$. Este valor se hace menor si la reacción se desplaza hacia la formación de $[HCO_3^-]$ y $[H_3O^+]$. Por tanto, el pH de la sangre disminuye y la alcalosis desaparece.

26. El Texaco es un proceso de oxidación parcial, destinado a la producción de hidrógeno para síntesis de amoniaco, en el que se hace reaccionar octano gaseoso con oxígeno puro. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

$$C_8H_{18} + 4\ O_2 \rightarrow 8\ CO + 9\ H_2 \qquad \text{(reacción A)}$$

$$C_8H_{18} + 8\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 9\ H_2 \qquad \text{(reacción B)}$$

Con los datos que se indican a continuación, calcule por cada 100 mol de octano que reaccionan:

a) La cantidad de oxígeno consumido, si el 90,0 % del octano se oxida según la reacción A.

La cantidad de O_2 consumido en cada reacción es:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Reacción A} \rightarrow 90{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{4\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 360\ \text{mol}\ O_2 \\ \text{Reacción B} \rightarrow 10{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{8\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 80{,}0\ \text{mol}\ O_2 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{440\ \text{mol}\ O_2}{100\ \text{mol}\ C_8H_{18}}$$

b) La composición de los gases resultantes, si no se emplea exceso de oxígeno.

Considerando 100 mol de mezcla, la cantidad de gas producido en cada reacción es:

▪ <u>Reacción A</u>

$$\left.\begin{array}{l} 90{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{8\ \text{mol}\ CO}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 720\ \text{mol}\ CO \\ 90{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{9\ \text{mol}\ H_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 810\ \text{mol}\ H_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 1{,}53 \cdot 10^3\ \text{mol gas}$$

▪ <u>Reacción B</u>

$$\left.\begin{array}{l} 10{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{8\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 80{,}0\ \text{mol}\ CO_2 \\ 10\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{9\ \text{mol}\ H_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 90{,}0\ \text{mol}\ H_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad 170\ \text{mol gas}$$

La composición molar de la mezcla gaseosa es:

$$\frac{720\ \text{mol CO}}{(1{,}53 \cdot 10^3 + 170)\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 42{,}4\ \%\ CO$$

$$\frac{(810 + 90{,}0)\ \text{mol}\ H_2}{(1{,}53 \cdot 10^3 + 170)\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 52{,}9\ \%\ H_2$$

$$\frac{80{,}0\ \text{mol}\ CO_2}{(1{,}53 \cdot 10^3 + 170)\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 4{,}70\ \%\ CO_2$$

c) La composición de los gases resultantes, si la reacción se realiza con exceso de oxígeno (150 % del oxígeno necesario).

El grado de conversión de octano para cada reacción solo puede conocerse a posteriori, una vez que se ha realizado el análisis de los gases a la salida del reactor. Por tanto, a la hora de calcular el dioxígeno necesario, teniendo en cuenta un exceso del 150 % (no queda claro en el enunciado si se refieren a un exceso del 150% o del 50 %), lo más conveniente es realizar los cálculos más conservadores, que se corresponden con una situación en la que todo el octano reacciona por la vía en la que se produce un mayor consumo de dioxígeno. Obviamente, es una cuestión de interpretación, y el cálculo puede hacerse con la cantidad de O_2 que resulta

de tener en cuenta la conversión del octano para cada reacción. De acuerdo con lo que se ha propuesto, para calcular el exceso de O_2 se utiliza la reacción en la que se consume mayor cantidad de esta sustancia, la B, en la que por cada 100 moles de C_8H_{18} que reaccionan:

$$100\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \frac{8\ \text{mol}\ O_2}{1\ \text{mol}\ C_8H_{18}} = 800\ \text{mol}\ O_2$$

$$800\ \text{mol}\ O_2\ \text{(necesario)} \cdot \frac{(100+150)\ \text{mol}\ O_2\ \text{(total)}}{100\ \text{mol}\ O_2\ \text{(necesario)}} = 2{,}00\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(total)}$$

El O_2 en exceso es:

$$2{,}00\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(total)} - 440\ \text{mol}\ O_2\ \text{(necesario para ambas reacciones)} = 1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}$$

La composición molar de la mezcla gaseosa es:

$$\frac{720\ \text{mol CO}}{1{,}53\cdot10^3\ \text{mol gas en A} + 170\ \text{mol gas en B} + 1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}} \cdot 100 = 22{,}1\ \%\ \text{CO}$$

$$\frac{(810 + 90{,}0)\ \text{mol}\ H_2}{1{,}53\cdot10^3\ \text{mol gas en A} + 170\ \text{mol gas en B} + 1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}} \cdot 100 = 27{,}6\ \%\ H_2$$

$$\frac{80{,}0\ \text{mol}\ CO_2}{1{,}53\cdot10^3\ \text{mol gas en A} + 170\ \text{mol gas en B} + 1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}} \cdot 100 = 2{,}50\ \%\ CO_2$$

$$\frac{1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2}{1{,}53\cdot10^3\ \text{mol gas en A} + 170\ \text{mol gas en B} + 1{,}56\cdot10^3\ \text{mol}\ O_2\ \text{(exceso)}} \cdot 100 = 47{,}9\ \%\ O_2$$

d) El calor total desprendido en el apartado a), si el proceso ocurriese a 25 °C.
(Datos. Entalpías de formación estándar a 25 °C, $\Delta_f H°$ (kcal mol^{-1}): $C_8H_{18} = -59{,}740$; CO = −26,416; CO_2 = −94,052).

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Para la reacción A:

$$\Delta H° = 8\, \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(C_8H_{18}) =$$

$$= 8\ \text{mol CO} \cdot \frac{-26{,}416\ \text{kcal}}{\text{mol CO}} - 1\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \frac{-59{,}740\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_8H_{18}} = -151{,}59\ \text{kcal mol}^{-1}$$

▪ Para la reacción B:

$$\Delta H° = 8\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_8H_{18}) =$$

$$= 8\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-94{,}052\ \text{kcal}}{\text{mol}\ CO_2} - 1\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \frac{-59{,}740\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_8H_{18}} = -692{,}68\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Considerando 100 mol de mezcla, la cantidad total de calor desprendida es:

$$\left.\begin{array}{l} 90{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{-151{,}59\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_8H_{18}} = -1{,}36\cdot10^4\ \text{kcal} \\ 10{,}0\ \text{mol}\ C_8H_{18} \cdot \dfrac{-692{,}68\ \text{kcal}}{\text{mol}\ C_8H_{18}} = -6{,}93\cdot10^3\ \text{kcal} \end{array}\right\} \rightarrow \quad Q_{\text{total}} = -2{,}05\cdot10^4\ \text{kcal}$$

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, $C_{p,m}$ (cal mol^{-1} K^{-1}):

C_8H_{18}	CO_2	CO	O_2	H_2	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
42,0	11,5	7,5	7,8	7,4	75,24	37,67

Respecto al balance de energía para el cálculo de la temperatura en sistemas con reacción química, este puede resolverse utilizando como estado de referencia para el cálculo de las entalpías las especies del sistema a la misma temperatura y en el mismo estado de agregación para el que se conocen las entalpías de reacción. Sin embargo, según explican *Felder* y *Rousseau* en su libro "*Elementary Principles of Chemical Processes*" el criterio elegido en este caso (la forma más estable a 25 °C de los elementos que intervienen en los componentes del sistema) es "particularmente conveniente para procesos que involucran varias reacciones simultáneas", como ocurre en este caso. De esta manera, no hay que incluir en el balance las entalpías de reacción, ya que estas se encuentran implícitas al calcular las entalpías de los componentes del sistema basadas en dicho estado de referencia (ya que en estas intervienen los calores de formación).

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 100 mol de C_8H_{18} se plantea el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{reactor}} = -n_{C_8H_{18}}[\Delta_f H^o_{C_8H_{18}} + C_{p(C_8H_{18})}\,\Delta T] - n_{O_2}[\Delta_f H^o_{O_2} + C_{p(O_2)}\,\Delta T] +$$
$$+ n_{CO_2}[\Delta_f H^o_{CO_2} + C_{p(CO_2)}\,\Delta T] + n_{H_2}[\Delta_f H^o_{H_2} + C_{p(H_2)}\,\Delta T] + n_{CO}[\Delta_f H^o_{CO} + C_{p(CO)}\,\Delta T] = 0$$

Sustituyendo:

$$Q_{\text{reactor}} = -\left[100\text{ mol } C_8H_{18}\cdot\left(\frac{-59{,}740\text{ kcal}}{\text{mol}}\cdot\frac{10^3\text{ cal}}{1\text{ kcal}} + \frac{42{,}0\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(500-25)\text{ K}\right)\right] -$$
$$-\left[440\text{ mol } O_2\cdot\frac{7{,}8\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(25-25)\text{ K}\right] + \left[80\text{ mol } CO_2\cdot\left(\frac{-94{,}052\text{ kcal}}{\text{mol}}\cdot\frac{10^3\text{ cal}}{1\text{ kcal}} + \frac{11{,}5\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(T-25)\text{ K}\right)\right] +$$
$$+\left[900\text{ mol } H_2\cdot\frac{7{,}4\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(T-25)\text{ K}\right] + \left[720\text{ mol CO}\cdot\left(\frac{-26{,}416\text{ kcal}}{\text{mol}}\cdot\frac{10^3\text{ cal}}{1\text{ kcal}} + \frac{7{,}5\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(T-25)\text{ K}\right)\right] = 0$$

Se obtiene, $T = 1.763$ °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:

$$Q_{\text{reactor}} = -\left[100\text{ mol } C_8H_{18}\cdot\left(\frac{-59{,}740\text{ kcal}}{\text{mol}}\cdot\frac{10^3\text{ cal}}{1\text{ kcal}} + \frac{42{,}0\text{ cal}}{\text{mol K}}\cdot(500-25)\text{ K}\right)\right] +$$

$$-\left[2.000\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{7{,}8\ \text{cal}}{\text{mol K}} \cdot (25-25)\ \text{K}\right] + \left[80\ \text{mol CO}_2 \cdot \left(\frac{-94{,}052\ \text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}} + \frac{11{,}5\ \text{cal}}{\text{mol K}} \cdot (T-25)\ \text{K}\right)\right] +$$

$$+\left[900\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{7{,}4\ \text{cal}}{\text{mol K}} \cdot (T-25)\ \text{K}\right] + \left[720\ \text{mol CO}_2 \cdot \left(\frac{-26{,}416\ \text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{10^3\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}} + \frac{7{,}5\ \text{cal}}{\text{mol K}} \cdot (T-25)\ \text{K}\right)\right] -$$

$$+\left[1{,}56 \cdot 10^3\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{7{,}8\ \text{cal}}{\text{mol K}} (T-25)\ \text{K}\right] = 0$$

Se obtiene, $T = 922$ °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 32,0 kg de agua a 10 °C y los gases se enfrían hasta 200 °C. ¿Se produce vapor saturado o sobrecalentado? Justifique la respuesta numéricamente.

Vapor saturado = $H_2O(g) + H_2O(l)$ a 100 °C

Vapor sobrecalentado = $H_2O(g)$ a más de 100 °C

(Dato. Calor latente de ebullición del agua a 100 °C: $\Delta_{vap}H = 540\ \text{cal g}^{-1}$).

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:

$$Q_{gas} = [\,n_{CO_2}\,C_{p(CO_2)}\,\Delta T] + [n_{H_2}\,C_{p(H_2)}\,\Delta T] + [\,n_{CO}\,C_{p(CO)}\,\Delta T]$$

siendo, $\Delta T = 1.763\ °C - 200\ °C = 1.563\ °C = 1.563\ K$

$$Q_{gas} = [80\ \text{mol CO}_2 \cdot (11{,}5\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.563\ \text{K}] + [900\ \text{mol H}_2 \cdot (7{,}4\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.563\ \text{K}] +$$
$$+ [720\ \text{mol CO} \cdot (7{,}5\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.563\ \text{K}] = 2{,}03 \cdot 10^7\ \text{cal}$$

▪ Calor absorbido por el H_2O:

$$Q_{H_2O} = [m_{H_2O}\,C_{p(H_2O)}\,\Delta T] + [m_{H_2O}\,\Delta_{vap}H]$$

siendo, $\Delta T = 100\ °C - 10\ °C = 90\ °C = 90\ K$

$$Q_{H_2O} = \left[32{,}0\ \text{kg H}_2\text{O} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} \cdot (1{,}00\ \text{cal g}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 90\ \text{K}\right]$$
$$+ \left[32{,}0\ \text{kg H}_2\text{O} \cdot \frac{10^3\ \text{g H}_2\text{O}}{1\ \text{kg H}_2\text{O}} \cdot (540\ \text{cal g}^{-1})\right] = 2{,}02 \cdot 10^7\ \text{cal}$$

Como se observa, $Q_{gas} > Q_{H_2O}$, lo que quiere decir que todo el $H_2O(l)$ se ha convertido en vapor, por tanto, hay vapor sobrecalentado.

h) ¿Cuál sería el estado del vapor, si la reacción se realiza con exceso de oxígeno (150 % del oxígeno necesario)? Justifique la respuesta numéricamente.

Este apartado es idéntico al anterior, pero considerando también el O_2 en exceso.

▪ Calor desprendido por los gases:

$$Q_{gas} = [\,n_{CO_2}\,C_{p(CO_2)}\,\Delta T] + [n_{H_2}\,C_{p(H_2)}\,\Delta T] + [\,n_{CO}\,C_{p(CO)}\,\Delta T] + [\,n_{O_2}\,C_{p(O_2)}\,\Delta T]$$

siendo, $\Delta T = 922\ °C - 200\ °C = 722\ °C = 722\ K$

$$Q_{gas} = [80\ \text{mol CO}_2 \cdot (11{,}5\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 722\ \text{K}] + [900\ \text{mol H}_2 \cdot (7{,}4\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 722\ \text{K}] +$$

$+ [720 \text{ mol CO} \cdot (7{,}5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 722 \text{ K}] + [1.560 \text{ mol } O_2 \cdot (7{,}8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 722 \text{ K}] = 1{,}82 \cdot 10^7 \text{ cal}$

▪ Calor absorbido por el H_2O es el mismo del caso anterior.

Como se observa, $Q_{gas} < Q_{H_2O}$, lo que quiere decir que todo el $H_2O(l)$ no se ha convertido en vapor, por tanto, hay vapor saturado.

(Este problema ha sido propuesto, apartados a), b) y d) en O.Q.L. Baleares 2016).

27. El $N_2O_5(g)$ se descompone en fase gaseosa, según la reacción:

$$N_2O_5(g) \rightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$$

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
$p_{N_2O_5}$ / Torr	350	175	500	250	350	175	500	250

Observando los datos de la tabla, conteste a las siguientes cuestiones:

Para una reacción genérica a A + b B + ... → Productos

la velocidad de reacción instantánea viene dada por la expresión:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \ldots$$

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:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \ldots$$

a) Calcule la velocidad de reacción promedio para los cuatro experimentos, expresándola en mol L^{-1} min^{-1}.

En primer lugar, considerando comportamiento ideal, las concentraciones son:

$$[N_2O_5] = \frac{p_{N_2O_5}}{RT} = \frac{350 \text{ Torr}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 1{,}88 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Repitiendo el cálculo con el resto de los experimentos se obtiene:

Experimento	1		2		3		4	
t / min	0	366	0	366	0	8,2	0	8,2
$[N_2O_5]\cdot10^3$ /mol L^{-1}	18,8	9,42	26,9	13,5	17,1	8,56	24,5	12,2

El valor de la velocidad es:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -\frac{(9{,}42 \cdot 10^{-3} - 18{,}8 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(366 - 0) \text{ min}} = 2{,}57 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Repitiendo el cálculo con el resto de los experimentos se obtiene:

Temperatura	25 °C		55 °C	
Experimento	1	2	3	4
velocidad/ mol L^{-1} min^{-1}	$2{,}57\cdot10^{-5}$	$3{,}68\cdot10^{-5}$	$1{,}04\cdot10^{-3}$	$1{,}49\cdot10^{-3}$

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 en función de las concentraciones de los reactivos y de una constante denominada constante cinética o constante de velocidad, *k*.

Para esta reacción, los datos cinéticos indican que se trata de una reacción de orden 1. Escriba la ley empírica de velocidad e indique 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:

$$v = k\,[N_2O_5]$$

Las unidades de la constante de velocidad k son:

$$k = \frac{v}{[N_2O_5]} \quad \rightarrow \quad \frac{\text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{min}^{-1}$$

c) A partir de dicha ley, sustituyendo la velocidad de reacción por $v = -\,\mathrm{d[A]/d}t$ se obtiene una ecuación cinética diferencial.

La ecuación diferencial es:

$$k\,[\mathrm{A}] = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} \quad \rightarrow \quad \frac{\mathrm{d[A]}}{[\mathrm{A}]} = -k\,\mathrm{d}t \qquad \text{integrando se obtiene} \qquad \ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -k\,t$$

d) Calcule el valor de la constante de velocidad a 25 °C y 55 °C, utilizando los valores de las velocidades promedio.

Promediando las valocidades, los valores de las constantes a cada temperatura son:

$$k_{25°\mathrm{C}} = \frac{2{,}57\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}}{\dfrac{(9{,}42\cdot10^{-3} + 18{,}8\cdot10^{-3})}{2}\ \text{mol L}^{-1}} = 1{,}82\cdot10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

$$k_{55°\mathrm{C}} = \frac{1{,}04\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}}{\dfrac{(17{,}1\cdot10^{-3} + 8{,}56\cdot10^{-3})}{2}\ \text{mol L}^{-1}} = 8{,}10\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

Más correcto sería obtener el valor de la constante de velocidad a partir de la ecuación de velocidad:

$$k_{T\,°\mathrm{C}} = \frac{\ln\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}}{t - t_0}$$

Los valores de las constantes a cada temperatura son:

$$k_{25°\mathrm{C}} = \frac{\ln\dfrac{18{,}8\cdot10^{-3}}{9{,}42\cdot10^{-3}}}{(366 - 0)\ \text{min}} = 1{,}89\cdot10^{-3}\ \text{min}^{-1} \qquad k_{55°\mathrm{C}} = \frac{\ln\dfrac{17{,}1\cdot10^{-3}}{8{,}56\cdot10^{-3}}}{(8{,}2 - 0)\ \text{min}} = 8{,}44\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

e) La ley de Arrhenius recoge la dependencia de la constante de velocidad, k, con la temperatura:

$$k = A\,\mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}}$$

Teniendo en cuenta esta ley, calcule la energía de activación, el factor de frecuencia y la constante de velocidad a 85 °C.

Aplicando logaritmos a la ecuación propuesta se obtiene una expresión linealizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Sustituyendo en la ecuación los valores de k y T y resolviendo el correspondiente sistema:

$$\left.\begin{matrix} T_1 = 25\ °\mathrm{C} = 298{,}15\ \mathrm{K} \\ k_1 = 1{,}89\cdot10^{-3}\ \text{min}^{-1} \end{matrix}\right\} \quad \rightarrow \quad \ln(1{,}89\cdot10^{-3}) = \ln A - \frac{E_\mathrm{A}}{(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 298{,}15\ \mathrm{K}}$$

$$\left.\begin{matrix} T_2 = 55\ °\mathrm{C} = 328{,}15\ \mathrm{K} \\ k_2 = 8{,}44\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1} \end{matrix}\right\} \quad \rightarrow \quad \ln(8{,}44\cdot10^{-2}) = \ln A - \frac{E_\mathrm{A}}{(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 328{,}15\ \mathrm{K}}$$

se obtienen, $E_\mathrm{A} = 103\ \text{kJ mol}^{-1}$ y $A = 2{,}14\cdot10^{15}\ \text{min}^{-1}$.

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Arrhenius se obtiene la constante de velocidad a la temperatura de 85 °C:

$$k_{85°C} = (2{,}14 \cdot 10^{15}\ \text{min}^{-1}) \cdot \exp\left(-\frac{103\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (85 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 2{,}00\ \text{min}^{-1}$$

(El apartado e) de este problema ha sido propuesto como cuestión multirrespuesta en O.Q.L. Madrid 2019).

PROBLEMAS de la XVI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Tarazona, 9-12 mayo 2003)

28. El hidrógeno se puede obtener por reacción de un metal activo con ácido clorhídrico. Para ello se tratan 327 g de zinc del 90,0 % de pureza con una disolución de ácido clorhídrico del 40,0 % de riqueza en peso y densidad 1,198 g mL^{-1}. Para estar seguros de la completa disolución del zinc, el ácido clorhídrico se utiliza en un 25 % en exceso sobre el teóricamente necesario.
a) Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

La ecuación química ajustada es:

$$2\ HCl(aq) + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) Calcule el volumen de disolución de ácido clorhídrico que se ha utilizado y el que ha reaccionado con el zinc.

El número de moles de Zn contenidos en la muestra es:

$$327\ \text{g muestra} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g Zn}}{100\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} = 4{,}50\ \text{mol Zn}$$

Relacionando Zn con disolución de HCl del 40,0 %:

$$4{,}5\ \text{mol Zn} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol Zn}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 40,0 \%}}{40\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 40,0 \%}}{1{,}198\ \text{g HCl 40,0 \%}} = 686\ \text{mL HCl 40,0 \%}$$

Teniendo en cuenta que se utiliza un exceso del 25 % de:

$$686\ \text{mL HCl 40,0 \% (teórico)} \cdot \frac{25\ \text{mL HCl 40,0 \% (exceso)}}{100\ \text{mL HCl 40,0 \% (teórico)}} = 171\ \text{mL HCl 40,0 \% (exceso)}$$

El volumen total de HCl añadido es:

$$686\ \text{mL HCl 40,0 \% (teórico)} + 171\ \text{mL HCl 40,0 \% (exceso)} = 857\ \text{mL HCl 40,0 \% (total)}$$

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. Calcule el volumen del recipiente.

Relacionando Zn con H_2:

$$4{,}50\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{1\ \text{mol Zn}} = 4{,}50\ \text{mol H}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente será el volumen que ocupe el gas:

$$V = \frac{4{,}50\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15)\ \text{K}}{684\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 123\ \text{L}$$

d) En el mismo recipiente que contiene el hidrógeno se introducen 4,20 mol de selenio y se calienta la mezcla a 1.000 K produciéndose el siguiente equilibrio:

$$Se(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2Se(g) \qquad \text{cuya } K_p = 5{,}00 \text{ a } 1.000\ \text{K}.$$

Determine las presiones parciales de los gases y la presión total del recipiente en el equilibrio.

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

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

donde, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 2 = –1

El valor de la constante es:

$$K_c = 5{,}00 \cdot (0{,}08206 \cdot 1.000) = 410$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	Se	H_2	H_2Se
$n_{inicial}$	4,20	4,50	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	x
$n_{equilibrio}$	4,20 – x	4,50 – x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[H_2Se]}{[Se]\,[H_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el número de moles transformados:

$$K_c = \frac{\frac{x}{V}}{\left(\frac{4{,}20 - x}{V}\right)\left(\frac{4{,}50 - x}{V}\right)} = \frac{x}{(4{,}20 - x)\,(4{,}50 - x)}V$$

$$410 = \frac{123\,x}{(4{,}20 - x) \cdot (4{,}50 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 3{,}34 \text{ mol}$$

Considerando comporamiento ideal, las presiones en el equilibrio son:

$$p_{Se} = \frac{(4{,}20 - 3{,}34) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = 0{,}575 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = \frac{(4{,}50 - 3{,}34) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = 0{,}775 \text{ atm}$$

$$p_{H_2Se} = \frac{3{,}34 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{123 \text{ L}} = 2{,}23 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Se} + p_{H_2} + p_{H_2Se} = (0{,}575 + 0{,}775 + 2{,}23) \text{ atm} = 3{,}58 \text{ atm}$$

29. El NH_3 se obtiene mediante el proceso de Haber-Bosch según la reacción:

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -46{,}91\ kJ\ mol^{-1}$$

a) Complete 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 (1884) 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 equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya. Por tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio 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 equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya. El equilibrio se desplaza en el sentido en el 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 equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el N_2 añadido. El equilibrio 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 equilibrio 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 $NH_3(g)$ se disuelve en el agua lo que hace que disminuya su concentración, y para que se recupere de nuevo el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio 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 equilibrio 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:

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

donde, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 − 2 = −1

El valor de la constante es:

$$K_c = 656 \cdot (0{,}08206 \cdot 723) = 3{,}90{\cdot}10^4$$

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 equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta aumente. Por tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de NH_3. Al alcanzarse de nuevo el equilibrio las presiones parciales del N_2 y H_2 disminuyen mientras que la presión del NH_3 aumenta. Como:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{(p_{N_2})^{0,5}\,(p_{H_2})^{1,5}}$$

de acuerdo con lo expuesto, aumenta el valor de la constante de equilibrio.

d) Calcule el valor de K_p a 723 K, para la reacción:
$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

La expresión de esta constante de equilibrio es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3} = \left(\frac{p_{NH_3}}{(p_{N_2})^{0,5}\,(p_{H_2})^{1,5}}\right)^2 = (K_p)^2$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_{p_1} = (656)^2 = 4{,}30{\cdot}10^5$$

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) Calcule la molaridad de la disolución.

$$\frac{2{,}00\text{ g }NH_4NO_3}{500\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol }NH_4NO_3}{80{,}0\text{ g }NH_4NO_3} \cdot \frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}} = 0{,}0500\text{ M}$$

f) Escriba la reacción que se produce.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$HNO_3(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq)$$

g) Calcule el pH de la disolución.
(Dato. Constante de basicidad: K_b amoniaco = $1{,}8{\cdot}10^{-5}$).

El nitrato de amonio, NH_4NO_3, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

El ion NO_3^- es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

El ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3 y se hidroliza según la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(l) + H_3O^+(aq)$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$[NH_3] = [H_3O^+]$ y $[NH_4^+] = c - [H_3O^+]$ siendo c la concentración inicial de NH_4NO_3.

La constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}8\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100$$ se puede realizar la aproximación $c - [H_3O^+] \approx c$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Los valores de $[H_3O^+]$ y el pH son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(5{,}8\cdot10^{-10})\cdot 0{,}0500} = 5{,}3\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -\log(5{,}3\cdot10^{-6}) = 5{,}3$$

h) 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. Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

La ecuación química ajustada es:

$$NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

i) Indique 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:

NH_4^+	$x + 4\,(+1) = +1$	$\rightarrow$	$x = -3$
NO_3^-	$x + 3\,(-2) = -1$	$\rightarrow$	$x = +5$
N_2O	$2x + 1\,(-2) = 0$	$\rightarrow$	$x = +1$

30. En una reciente actuación, el equipo de policía forense de la serie televisiva CSI, 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 33,0 mg del compuesto se obtuvieron 63,0 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 CO_2 y el H en H_2O, las cantidades de carbono e hidrógeno en la muestra son:

$$63{,}0\ \text{mg}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{mg}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol}\ CO_2} = 1{,}43\ \text{mmol C}$$

$$39{,}1\ \text{mg}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{mg}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol}\ H_2O} = 4{,}34\ \text{mmol H}$$

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

$$33{,}0\ \text{mg compuesto} - \left(1{,}43\ \text{mmol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}} + 4{,}34\ \text{mmol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right) = 11{,}5\ \text{mg O}$$

$$11{,}5\ \text{mg O} \cdot \frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}} = 0{,}719\ \text{mmol O}$$

Relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con los del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{1{,}43\ \text{mol C}}{0{,}719\ \text{mol O}} = \dfrac{2\ \text{mol C}}{1\ \text{mol O}} \\ \dfrac{4{,}34\ \text{mol H}}{0{,}719\ \text{mol O}} = \dfrac{6\ \text{mol H}}{1\ \text{mol O}} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (C_2H_6O)_n$$

La determinación de la masa molecular del compuesto por Espectrometría de Masas, indicó que la fórmula molecular es la misma que la empírica.
b) Escriba todos los isómeros del compuesto y nómbrelos, indicando el tipo de función orgánica que representan.

Al ser las fórmulas molecular y empírica idénticas quiere decir que $n = 1$.

Para la fórmula molecular C_2H_6O existen solo dos isómeros:

$CH_3{-}CH_2OH$	$CH_3{-}O{-}CH_3$
etanol o alcohol etílico	metoximetano o dimetiléter
Presenta el grupo funcional:	Presenta el grupo funcional:
–O–H (hidroxi)	–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 hidrogenocarbonato 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) Escriba las reacciones que tienen lugar en los tres ensayos anteriores e indique 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:

$$2\ CH_3CH_2OH(l) + 2\ Na(s) \rightarrow 2\ CH_3CH_2ONa(l) + H_2(g)$$

▪ 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 hidrogenocarbonato de sodio que es una base. En este ensayo las reacciones son:

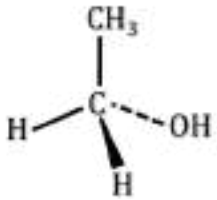
$$CH_3CH_2OH(l) + K_2Cr_2O_7(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CH_3COOH(l) + Cr^{3+}(aq)$$

$$CH_3COOH(l) + NaHCO_3(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

▪ 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 insoluble en agua. En el tercer ensayo la reacción es:

$$CH_3CH_2OH(l) + CH_3COOH(l) + H^+(aq) \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

▪ La estructura del etanol (compuesto A) es:



31. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H_2), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$

a) ¿Cuál es la entalpía estándar de esta reacción? Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.

Datos termodinámicos a 298 K:

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})
C(s)	0	43,5
$H_2O(g)$	−241,6	188,7
$CO_2(g)$	−393,7	213,6
CO(g)	−110,5	197,5
$H_2O(l)$	−285,8	69,91
$H_2(g)$	0	130,6

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(H_2O) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{-241{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) = 131{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Al ser $\Delta H° > 0$ se trata de una reacción endotérmica.

b) Determine el cambio de entropía y el valor de la energía Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explique 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.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = [S°(CO) + S°(H_2)\,] - [S°(H_2O) + S°(CO_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}5\ \text{J}}{\text{mol CO K}}\right) + \left(1\ \text{mol } H_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol } H_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{43{,}5\ \text{J}}{\text{mol C K}}\right) - \left(1\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol } H_2O\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 95{,}90\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (131{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(95{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 102{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 298 K ya que el valor de $\Delta G° > 0$.

c) Escriba las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcule la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H_2, para dar CO_2 y agua líquida.

Las reacciones de combustión del gas de agua son:

$$CO(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad\qquad H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

c1) Combustión de CO:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) = \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) = -283{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c2) Combustión de H_2:

$$\Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El calor desprendido al quemarse una mezcla de gas de agua que contiene un mol, de CO y un mol de H_2 es:

$$\Delta_{total} H° = \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-283{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) + \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) = -569{,}0\ \text{kJ}$$

d) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 L de gas de agua (medidos a 1 atm 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:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 100\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 4{,}09\ \text{mol}\ H_2O\ \text{y}\ CO$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción hay 2,05 mol de cada reactivo, por tanto, el calor desprendido al quemarse 100 L de mezcla de gas de agua es:

$$4{,}09\ \text{mol} \cdot \frac{-569{,}0\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}} = -1{,}17 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

(Este problema ha sido propuesto en O.Q.L. Granada 2014).

PROBLEMAS de la XVII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Valencia D. Juan, 7-10 mayo 2004)

XVII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Valencia de Don Juan (León) 7-10 de Mayo de 2004

Asociación Nacional de Químicos de España — Valencia de Don Juan — Universidad de León — Real Sociedad Española de Química

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 $1{,}0\cdot10^{-8}$ M.

El HNO_3 es un ácido fuerte que se encuentra totalmente disociado en iones y las ecuaciones químicas correspondientes a las ionizaciones existentes son:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Las constantes de equilibrio de ambas reacciones son:

$$K_a = \infty$$

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

El balance de materia correspondiente al HNO_3 es:

$$[HNO_3]_0 = [NO_3^-] = c$$

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

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [NO_3^-]$$

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

$$[OH^-] = c - [H_3O^+]$$

$$K_w = [H_3O^+] \cdot (c - [H_3O^+])$$

$$1{,}0\cdot10^{-14} = [H_3O^+] \cdot (1{,}0\cdot10^{-8} - [H_3O^+])$$

El valor de $[H_3O^+]$ y del pH de la disolución son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = 1{,}05\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = -\log(1{,}05\cdot10^{-7}) = 6{,}98$$

a2) Una mezcla de volúmenes iguales de dimetilamina 0,10 M y ácido nítrico 0,050 M. (Dato. K_b (dimetilamina) = $7{,}4\cdot10^{-4}$).

Tomando 1,0 L de cada una de las disoluciones y sabiendo que la reacción de neutralización que tiene lugar entre HNO_3 y dietilamina, $(CH_3)_2NH$, es:

$$HNO_3(aq) + (CH_3)_2NH(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + (CH_3)_2NH_2^+(aq) + H_2O(l)$$

0,050 mol 0,10 mol

El HNO_3 es el reactivo limitante de la reacción por lo que solo reaccionarán 0,050 mol de $(CH_3)_2NH$ sobrando 0,050 mol de este reactivo. Al final de la reacción se tiene una mezcla formada por 0,050 mol de $(CH_3)_2NH$ y 0,050 mol de su ácido conjugado, $(CH_3)_2NH_2^+$, lo que constituye una disolución reguladora básica.

Teniendo en cuenta que el volumen final es 2,0 L las concentraciones molares de ambas sustancias son:

$$[(CH_3)_2NH] = [(CH_3)_2NH_2^+] = \frac{0{,}050\ \text{mol}}{2{,}0\ \text{L}} = 0{,}025\ \text{mol L}^{-1}$$

Aplicando el equilibrio:

$$(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[(CH_3)_2NH_2^+]}{[(CH_3)_2NH]}[OH^-]$$

El valor de $[OH^-]$ es:

$$[OH^-] = K_b = 7{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(7{,}4\cdot10^{-4}) = 3{,}1 \quad \rightarrow \quad pH = 14 - pOH = 14 - 3{,}1 = 10{,}9$$

Razone si se formará o no precipitado en los siguientes casos:
b1) Si a 1,0 L de disolución de pH 11, se le añaden 0,10 mol de cloruro de magnesio. (Dato. K_s (hidróxido de magnesio) = $1{,}5\cdot10^{-11}$).

Al mezclar disoluciones de $MgCl_2$ y alcalina (OH^-) se produce la reacción que muestra la siguiente ecuación:

$$MgCl_2(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\ Cl^-(aq)$$

La ecuación química correspondiente a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ es:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$$

Si una disolución tiene pH = 11, los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$pOH = 14 - 11 = 3{,}0$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Suponiendo que al añadir el soluto al agua no se produce variación apreciable del volumen la concentración de la disolución formada es:

$$[MgCl_2] = [Mg^{2+}] = \frac{0{,}10\ \text{mol}}{1{,}0\ \text{L disolución}} = 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}10) \cdot (1{,}0{\cdot}10^{-3})^2 = 1{,}0{\cdot}10^{-7}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí se forma precipitado.

b2) Al mezclar volúmenes iguales de bromuro de potasio 0,010 M y nitrato de plata 0,020 M. Calcule las concentraciones finales de Ag^+ y Br^-.
(Dato. K_s (bromuro de plata) = $5{,}2{\cdot}10^{-13}$).

Al mezclar disoluciones de $AgNO_3$ y KBr se produce la siguiente reacción:

$$AgNO_3(aq) + KBr(aq) \rightarrow AgBr(s) + KNO_3(aq)$$

La ecuación química correspondiente a la disolución del AgBr(s) es:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[Ag^+]\,[Br^-] > K_s$$

Considerando los volúmenes aditivos, las concentraciones iónicas son:

$$[Ag^+] = \frac{V\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}020\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}020\ \text{mmol AgNO}_3}{\text{mL AgNO}_3\ 0{,}020\ \text{M}}}{(V+V)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Ag}^+}{1\ \text{mmol AgNO}_3} = 0{,}010\ \text{M}$$

$$[Br^-] = \frac{V\ \text{mL KBr}\ 0{,}010\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}010\ \text{mmol KBr}}{\text{mL KBr}\ 0{,}010\ \text{M}}}{(V+V)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Br}^-}{1\ \text{mmol KBr}} = 5{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

El producto iónico es:

$$(0{,}010) \cdot (5{,}0{\cdot}10^{-3}) = 5{,}0{\cdot}10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí se forma precipitado.

Llamando x a la cantidad de AgBr que precipita, se pueden calcular las concentraciones iónicas en la disolución:

$$(0{,}010 - x) \cdot (5{,}0{\cdot}10^{-3} - x) = 5{,}2{\cdot}10^{-13} \quad \rightarrow \quad x \approx 5{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores de $[Ag^+]$ y $[Br^-]$ después de haberse formado el precipitado de AgBr son, respectivamente:

$$[Ag^+] = (0{,}010 - 5{,}0 \cdot 10^{-3}) = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{5{,}2{\cdot}10^{-13}}{5{,}0{\cdot}10^{-3}} = 1{,}0{\cdot}10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

Dada la reacción:

$$NO_3^-(aq) + 3\ Ag(s) + 4\ H^+(aq) \rightarrow 3\ Ag^+(aq) + NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

en la que el pH = 3,6 y $[NO_3^-] = [Ag^+] = 1{,}0$ M y $p_{NO} = 1{,}0$ atm.

c1) Calcule el valor del potencial de Nernst y determine si la reacción es espontánea a ese pH.

(Datos. $E°\ (NO_3^-|NO) = +0{,}96$ V; $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V).

Las semirreacciones que tienen lugar son:

cátodo (reducción): $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$

ánodo (oxidación): $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

Una disolución acuosa de pH = 3,6 tiene una $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3{,}6}$ mol L^{-1}.

Aplicando la ecuación de Nernst (1889) se calculan los potenciales de electrodo en las condiciones dadas:

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

$$E_{NO_3^-\,|\,NO} = E^o_{NO_3^-\,|\,NO} - \frac{0{,}0592}{3}\cdot\log\frac{p_{NO}}{[NO_3^-]\,[H^+]^4} = 0{,}96 - \frac{0{,}0592}{3}\cdot\log\left(\frac{1}{1{,}0\cdot[10^{-3{,}6}]^4}\right) = 0{,}68\ V$$

$$E_{Ag^+\,|\,Ag} = E^o_{Ag^+\,|\,Ag} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]} = 0{,}80 - \frac{0{,}0592}{1}\cdot\log\left(\frac{1}{1{,}0}\right) = 0{,}80\ V$$

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$$E_{pila} = E_{NO_3^-\,|\,NO} - E_{Ag^+\,|\,Ag} = (0{,}68\ V) - (0{,}80\ V) = -0{,}12\ V$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción en la que se tiene que $E° < 0$ 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 $E_{pila} = 0$:

$$0 = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad \rightarrow \quad E_{NO_3^-\,|\,NO} = E_{Ag^+\,|\,Ag}$$

El valor del pH en esas condiciones es:

$$0{,}96\ V - \frac{0{,}0592}{3}\cdot\log\frac{1}{[10^{-pH}]^4} = 0{,}80\ V \quad \rightarrow \quad pH = 2{,}0$$

33. Una disolución acuosa acidificada se electrolizó utilizando electrodos de Cu. Después de pasar una corriente constante de 1,18 A durante $1{,}52\cdot10^3$ 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 siguiente ecuación química:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Como el Cu se oxida a Cu^{2+} y teniendo en cuenta que la reacción de oxidación se produce en el ánodo:

$$\text{ánodo (oxidación): } Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$

En el cátodo se produce la reducción y la única reacción de este tipo posible es la que sufre el H^+:

$$\text{cátodo (reducción): } 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$$

por tanto, el gas desprendido en el cátodo es H_2.

Teniendo en cuenta que la reacción global es:

$$Cu(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$$

la cantidad de H_2 desprendido se calcula a partir de la masa de sustancia oxidada en el ánodo:

$$0{,}584\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2}{1\ \text{mol Cu}} = 9{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol } H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de gas es:

$$V = \frac{(9{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol } H_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\ (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 0{,}225\ \text{L } H_2$$

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:

$$0{,}584\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{2\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}84\cdot10^{-2}\ \text{mol e}^-$$

y de la cantidad de corriente que atraviesa la cuba:

$$Q = (1{,}18\ \text{A}) \cdot (1{,}52\cdot10^3\ \text{s}) = 1{,}79\cdot10^3\ \text{C}$$

se obtiene el valor de la constante de Faraday:

$$F = \frac{1{,}79\cdot10^3\ \text{C}}{1{,}84\cdot10^{-2}\ \text{mol e}^-} = 9{,}73\cdot10^4\ \text{C mol}^{-1}$$

c) Sabiendo que la carga del electrón es $1{,}6022\cdot10^{-19}$ C, calcule la constante de Avogadro.

Un faraday es la carga de un mol de electrones, luego:

$$N_A = \frac{9{,}73\cdot10^4\ \text{C mol}^{-1}}{1{,}6022\cdot10^{-19}\ \text{C}} = 6{,}07\cdot10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

d) Escriba las reacciones que tendrán lugar en cada electrodo así como la reacción global.

Las reacciones en los electrodos son:

cátodo (reducción): $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$

ánodo (oxidación): $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $Cu(s) + 2\ Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$

e) Justifique la espontaneidad del proceso.
(Dato. $E°\ (Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V).

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción en la que se tiene que $E° > 0$ es espontánea.

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{H^+|H_2} - E^o_{Cu^{2+}|Cu} = (0{,}00\ V) - (0{,}34\ V) = -0{,}34\ V$$

La no espontaneidad de la reacción viene determinada por el valor de $E° < 0$.

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 $[Cu^{2+}] = 1$ M, el potencial de la pila viene dado por la expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{Cu^{2+}|Cu} - E^o_{H^+|H_2} = (0{,}34\ V) - (0{,}00\ V) = +0{,}34\ V$$

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. Determine la fórmula estructural del hidrocarburo. Considere que la composición del aire es 79,0 % de nitrógeno y 21,0 % 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 79,0 % de N_2 y 21,0 % de O_2, de acuerdo con la ley de Avogadro (1811), esta composición coincide con la composición molar, por lo que las respectivas fracciones molares serán:

$$y_{N_2} = 0{,}790 \qquad y_{O_2} = 0{,}210$$

La masa molar del aire es:

$$M_{aire} = \frac{0{,}790 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{28{,}0 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} + 0{,}210 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{32{,}0 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}}{1 \text{ mol aire}} = 28{,}8 \text{ g mol}^{-1}$$

La masa molar del derivado halogenado X se puede calcular a partir de la densidad relativa:

$$d = \frac{\rho_X}{\rho_{aire}} = \frac{\frac{M_X}{V_{molar}}}{\frac{M_{aire}}{V_{molar}}} = \frac{M_X}{M_{aire}}$$

La masa molar del derivado halogenado es:

$$M_X = 8{,}322 \cdot (28{,}8 \text{ g mol}^{-1}) = 240 \text{ g mol}^{-1}$$

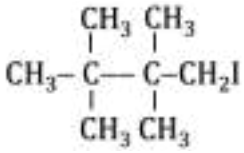
Al ser masa molar del yodo 126,9 g mol^{-1}, el derivado halogenado formado solo puede contener un átomo de yodo, lo que pone de manifiesto que la reacción que ha tenido lugar ha sido una reacción de sustitución y por tanto, se trata de un derivado de un hidrocarburo saturado o alcano.

Teniendo en cuenta que la fórmula general de un alcano es C_nH_{2n+2}, descontando la masa molar del yodo de la masa molar 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 g X – 126,9 g I = 113 g hidrocarburo

$$\left(n \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) + \left((2n + 1) \text{ mol H} \cdot \frac{1{,}0 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}\right) = 113 \text{ g} \quad \rightarrow \quad n = 8$$

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-tetrametilyodobutano.

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:

$$H_6CN_2(g) + N_2O_4(g) \rightarrow CO_2(g) + N_2(g) + H_2O(g) \qquad (1)$$

$$H_4N_2(g) + N_2O_4(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g) \qquad (2)$$

a) Ajuste ambas reacciones.

▪ Reacción (1)

reducción :5 ($N_2O_4 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow N_2 + 4\ H_2O$)

oxidación: 4 ($H_6CN_2 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + N_2 + 10\ H^+ + 10\ e^-$)

$$4\ H_6CN_2(g) + 5\ N_2O_4(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 9\ N_2(g) + 12\ H_2O(g)$$

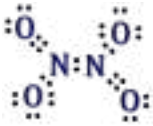
▪ Reacción (2)

reducción: $N_2O_4 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow N_2 + 4\ H_2O$

oxidación: 2 ($H_4N_2 \rightarrow N_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$)

$$2\ H_4N_2(g) + N_2O_4(g) \rightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

b) Dibuje la estructura de Lewis de las moléculas de N_2O_4, CO_2, H_6CN_2 y N_2H_4:



c) Determine $\Delta G°$ a 25 °C de las dos reacciones que tienen lugar.
Datos a 25°C:

Sustancia	$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	$S°$ (kJ mol^{-1} K^{-1})	C_p (J mol^{-1} K^{-1})
$H_2O(g)$	−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 espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Considerando que $\Delta H°$ y $S°$ no varían con la temperatura:

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

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ Reacción (1)

$$\Delta H° = [12\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2)] - [4\ \Delta_f H°(H_6CN_2) + 5\ \Delta_f H°(N_2O_4)] =$$

$$= \left(12\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) -$$

$$- \left(4\ \text{mol}\ H_6CN_2 \cdot \frac{94{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_6CN_2}\right) - \left(5\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{11{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2O_4}\right) = -4.910\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del N_2 ya que, por convenio, su valor es nulo.

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [12\, S°(H_2O) + 4\, S°(CO_2) + 9\, S°(N_2)] - [4\, S°(H_6CN_2) + 5\, S°(N_2O_4)] =$$

$$= \left(12\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{0{,}1888\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O\ \text{K}}\right) + \left(12\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{0{,}2138\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2\ \text{K}}\right) + \left(9\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{0{,}1916\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2\ \text{K}}\right) -$$

$$- \left(4\ \text{mol}\ H_6CN_2 \cdot \frac{0{,}2786\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_6CN_2\ \text{K}}\right) - \left(5\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{0{,}3044\ \text{J}}{\text{mol}\ N_2O_4\ \text{K}}\right) = 2{,}209\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (-4.910\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(2{,}209\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -5.568\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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

▪ Reacción (2)

$$\Delta H° = [4\, \Delta_f H°(H_2O)] - [2\, \Delta_f H°(H_4N_2) + \Delta_f H°(N_2O_4)] =$$

$$= \left(12\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(2\ \text{mol}\ H_4N_2 \cdot \frac{95{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_4N_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{11{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2O_4}\right) = -1.169\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S° = [4\, S°(H_2O) + 3\, S°(N_2)] - [2\, S°(H_4N_2) + S°(N_2O_4)] =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{0{,}1888\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O\ \text{K}}\right) + \left(3\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{0{,}1916\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2\ \text{K}}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ H_4N_2 \cdot \frac{0{,}2786\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_4N_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{0{,}3044\ \text{J}}{\text{mol}\ N_2O_4\ \text{K}}\right) = 0{,}5486\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (-1.169\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(0{,}5468\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = -1.333\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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

d) Determine la variación de energía 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:

$$2{,}576\ \text{kg mezcla} \cdot \frac{10^3\ \text{g mezcla}}{1\ \text{kg mezcla}} \cdot \frac{50{,}0\ \text{g fuel}}{100\ \text{g mezcla}} = 1.288\ \text{g fuel}$$

y, además, una masa idéntica de N_2O_4.

Teniendo en cuenta que el 37,5 % de la mezcla se consume en la reacción 1:

$$2{,}576\ \text{kg mezcla} \cdot \frac{10^3\ \text{g mezcla}}{1\ \text{kg mezcla}} \cdot \frac{37{,}5\ \text{g mezcla (reacción 1)}}{100\ \text{g mezcla}} = 966\ \text{g mezcla (reacción 1)}$$

el resto, (2.576 – 966) g = 1.610 g mezcla, corresponde a la cantidad que se consume en la reacción 2.

Llamando x, y, z, respectivamente, a las masas de H_6CN_2, H_4N_2 y N_2O_4 que integran la mezcla se puede escribir para la reacción 1:

$$x\ \text{g}\ H_6CN_2 + x\ \text{g}\ H_6CN_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_6CN_2}{46{,}0\ \text{g}\ H_6CN_2} \cdot \frac{5\ \text{mol}\ N_2O_4}{4\ \text{mol}\ H_6CN_2} \cdot \frac{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4}{1\ \text{mol}\ N_2O_4} = 996\ \text{g mezcla}$$

Se obtiene, $x = 276\ \text{g}\ H_6CN_2$

La masa de oxidante, N_2O_4, consumido en la reacción 1 es:

$$966\ \text{g mezcla} - 276\ \text{g}\ H_4N_2 = 690\ \text{g}\ N_2O_4$$

Sabiendo la masa total de oxidante, se puede calcular el consumido en la reacción 2:

$$1.288\ \text{g}\ N_2O_4\ \text{(total)} - 690\ \text{g}\ N_2O_4\ \text{(reacción 1)} = 598\ \text{g}\ N_2O_4$$

A partir de esta masa de oxidante se obtiene la masa de fuel consumido en la reacción 2:

$$598\ \text{g}\ N_2O_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2O_4}{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ H_4N_2}{1\ \text{mol}\ N_2O_4} \cdot \frac{32{,}0\ \text{g}\ H_4N_2}{1\ \text{mol}\ H_4N_2} = 416\ \text{g}\ H_4N_2$$

Como se observa, la cantidad de fuel correspondiente a ambas reacciones es:

$$276\ \text{g}\ H_6CN_2 + 416\ \text{g}\ H_4N_2 \neq 1.288\ \text{g mezcla}$$

lo que significa que queda fuel sin reaccionar.

Relacionando las cantidades de fuel consumido con su energía de Gibbs:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Reacción 1} \rightarrow 276\ \text{g}\ H_6CN_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_6CN_2}{46{,}0\ \text{g}\ H_6CN_2} \cdot \dfrac{-5.568\ \text{kJ}}{4\ \text{mol}\ H_6CN_2} = -8{,}35\cdot10^3\ \text{kJ} \\ \text{Reacción 2} \rightarrow 416\ \text{g}\ H_4N_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_4N_2}{32{,}0\ \text{g}\ H_4N_2} \cdot \dfrac{-1.333\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ H_4N_2} = -8{,}66\cdot10^3\ \text{kJ}\end{array}\right\} \rightarrow \Delta G° = -1{,}70\cdot10^4\ \text{kJ}$$

e) Determine ΔG a 117 °C para cada reacción.

Las ecuaciones que proporcionan el valor de ΔG a 117 °C son:

$$\Delta G^{117} = \Delta H^{117} - T\,\Delta S^{117} \rightarrow \begin{cases}\Delta H^{117} = \Delta H° + \Sigma(n_i C_{pi}\Delta T) \\ \Delta S^{117} = \Delta S° + \Sigma\left[n_i C_{pi} \ln \dfrac{T_{117}}{T_{25}}\right]\end{cases}$$

▪ <u>Reacción (1)</u>

El valor de $\Sigma(n_i C_{pi})$ es:

$$\Sigma(n_i C_{pi}) = \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{37{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ CO_2\ \text{K}}\right) + \left(12\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{37{,}7\ \text{J}}{\text{mol}\ H_2O\ \text{K}}\right) + \left(9\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{29{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ N_2\ \text{K}}\right) -$$
$$- \left(4\ \text{mol}\ H_6CN_2 \cdot \frac{71{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ H_6CN_2\ \text{K}}\right) - \left(5\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{79{,}25\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2O_4\ \text{K}}\right) = 182\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

siendo, $\Delta T = 117\ °\text{C} - 25\ °\text{C} = 92\ °\text{C} = 92\ \text{K}$

$$\Delta H^{117} = (-4.910\ \text{kJ mol}^{-1}) + \left(182\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 92\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = -4.893\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{117} = (2{,}209\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) + \left(182\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \cdot \ln\frac{(117+273{,}15)\ \text{K}}{(25+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 2{,}258\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{117} = (-4.893\ \text{kJ mol}^{-1}) + \left[(117+273{,}15)\ \text{K} \cdot (2{,}258\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\right] = -5.774\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción (2)

El valor de $\Sigma(n_i C_{pi})$ es:

$$\Sigma(n_i C_{pi}) = \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{37{,}7\ \text{J}}{\text{mol}\ H_2O\ \text{K}}\right) + \left(3\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{29{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ N_2\ \text{K}}\right) -$$
$$-\left(2\ \text{mol}\ H_4N_2 \cdot \frac{48{,}4\ \text{J}}{\text{mol}\ H_4N_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{79{,}25\ \text{J}}{\text{mol}\ N_2O_4\ \text{K}}\right) = 62{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

siendo, $\Delta T = 117\ °\text{C} - 25\ °\text{C} = 92\ °\text{C} = 92\ \text{K}$

$$\Delta H^{117} = (-1.169\ \text{kJ mol}^{-1}) + \left(62{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 92\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = -1.163\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{117} = (0{,}5486\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) + \left(62{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \cdot \ln\frac{(117+273{,}15)\ \text{K}}{(25+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}565\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{117} = (-1.163\ \text{kJ mol}^{-1}) + \left[(117+273{,}15)\ \text{K} \cdot (0{,}565\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\right] = -1.384\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando las cantidades de fuel consumido con su energía de Gibbs a 117 °C:

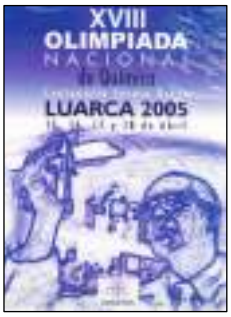
$$\left.\begin{array}{l}\text{Reacción 1} \rightarrow 276\ \text{g}\ H_6CN_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_6CN_2}{46{,}0\ \text{g}\ H_6CN_2} \cdot \dfrac{-5.774\ \text{kJ}}{4\ \text{mol}\ H_6CN_2} = -8{,}66\cdot10^3\ \text{kJ} \\ \text{Reacción 2} \rightarrow 416\ \text{g}\ H_4N_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_4N_2}{32{,}0\ \text{g}\ H_4N_2} \cdot \dfrac{-1.384\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ H_4N_2} = -9{,}00\cdot10^3\ \text{kJ}\end{array}\right\} \rightarrow \Delta G° = -1{,}77\cdot10^4\ \text{kJ}$$

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:

$$-1{,}77\cdot10^4\ \text{kJ} \cdot \frac{70\ \text{kJ (útil)}}{100\ \text{kJ (teórico)}} = -1{,}24\cdot10^4\ \text{kJ}$$

PROBLEMAS de la XVIII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Luarca, 15-18 abril 2005)



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 8,0 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 7.810 mmHg.

a) Calcule las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico.

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 un gas ideal, por medio de la ecuación de estado se obtiene su masa molar:

$$M = \frac{8{,}0\ \text{g} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}}{7.810\ \text{mmHg} \cdot 300\ \text{mL}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 90\ \text{g mol}^{-1}$$

- El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de CO_2.

$$\frac{11{,}7\ \text{g}\ CO_2}{8{,}0\ \text{g AcL}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{90\ \text{g AcL}}{1\ \text{mol AcL}} = 3\ \frac{\text{mol C}}{\text{mol AcL}}$$

- El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de H_2O:

$$\frac{4{,}8\ \text{g}\ H_2O}{8{,}0\ \text{mg AcL}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{90\ \text{g AcL}}{1\ \text{mol AcL}} = 6\ \frac{\text{mol H}}{\text{mol AcL}}$$

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

$$\frac{90\ \text{g AcL} - \left[3\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 6\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right]}{1\ \text{mol AcL}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 3\ \frac{\text{mol O}}{\text{mol AcL}}$$

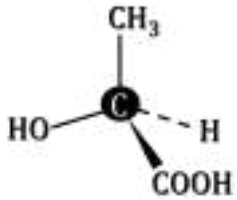
La fórmula molecular o verdadera es $C_3H_6O_3$, y simplificando se obtiene que la empírica o sencilla es $(CH_2O)_n$.

b) Ajuste la reacción de combustión.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del ácido láctico es:

$$C_3H_6O_3(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

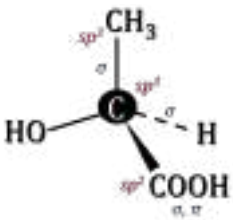
c) Escriba su fórmula estructural desarrollada.



Si el ácido láctico presenta actividad óptica, debe tener un C asimétrico, es decir, cuatro sustituyentes diferentes unidos al mismo átomo de carbono.

Teniendo en cuenta que también debe tener un grupo carboxilo, el otro átomo de oxígeno debe corresponder a un grupo hidroxilo, por lo tanto, su fórmula estructural es la que muestra la imagen de la derecha.

d) Indique 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 carbono del grupo CH_3 presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ
- El átomo de carbono del grupo OH presenta hibridación sp^3 y tiene 4 enlaces σ
- El átomo de carbono del grupo COOH presenta hibridación sp^2 y tiene 3 enlaces σ y 1 enlace π.

e) Calcule 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 pHmetro que da una lectura de pH = 2,14.

La concentración molar de la disolución acuosa de ácido láctico es:

$$c = \frac{0{,}6257\ \text{g}\ C_3H_6O_3}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{90\ \text{g}\ C_3H_6O_3}{1\ \text{mol}\ C_3H_6O_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}070\ \text{mol L}^{-1}$$

Si la disolución tiene pH = 2,14; el valor de $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 7{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$

El ácido láctico es un ácido débil que se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_3H_6O_3(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[C_3H_5O_3^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [C_3H_6O_3] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de disociación del ácido es:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-]\,[H_3O^+]}{[C_3H_6O_3]}$$

El valor de la constante de disociación del ácido es:

$$K_a = \frac{(7{,}2\cdot10^{-3})^2}{(0{,}070 - 7{,}2\cdot10^{-3})} = 8{,}3\cdot10^{-4}$$

El valor del grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[C_3H_5O_3^-]}{[C_3H_6O_3]} = \frac{7{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}}{0{,}070\ \text{mol L}^{-1}} = 0{,}10 \rightarrow 10\ \%$$

(Este problema ha sido propuesto, apartados a) y c) en O.Q.L. Baleares 2016 y Preselección Valencia 2018).

37. El $NaIO_3$ puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:

$$IO_3^-(aq) + HSO_3^-(aq) \rightarrow I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad [1]$$

$$I^-(aq) + IO_3^-(aq) \rightarrow I_2(s) + H_2O(l) \quad [2]$$

Una muestra de 10 mL de disolución de $NaIO_3$ cuya concentración es 10 g L^{-1} 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.

a) Ajuste las dos reacciones redox.

▪ Reacción 1

reducción: $IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow I^- + 3\,H_2O$

oxidación: $3\,(HSO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3\,H^+ + 2\,e^-)$

$$IO_3^- + 3\,HSO_3^- \rightarrow I^- + 3\,SO_4^{2-} + 3\,H^+$$

▪ Reacción 2

reducción: $2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightarrow I_2 + 6\,H_2O$

oxidación: $5\,(2\,I^- \rightarrow I_2 + 2\,e^-)$

$$2\,IO_3^- + 10\,I^- + 12\,H^+ \rightarrow 6\,I_2 + 6\,H_2O$$

b) Calcule el potencial estándar de la reacción 2 indicando qué especie se reduce y cuál se oxida. (Datos. $E°\,(IO_3^-|I_2) = +1{,}20$ V; $E°\,(I_2|I^-) = +0{,}535$ V).

▪ La especie que tiene el mayor potencial, IO_3^-, actúa como oxidante y se reduce.

▪ La especie que tiene el menor potencial, I^-, actúa como reductor y se oxida.

El potencial estándar para la reacción 2 se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o = E^o_{\text{oxidante}} - E^o_{\text{reductor}} = E^o_{IO_3^-|I_2} - E^o_{I_2|I^-} = (+1{,}20\text{ V}) - (+0{,}535\text{ V}) = 0{,}665\text{ V}$$

c) Calcule 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^{-1} es:

$$10\text{ mL disolución} \cdot \frac{10\text{ g NaIO}_3}{1\text{ L disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol NaIO}_3}{197{,}9\text{ g NaIO}_3} \cdot \frac{1\text{ L disolución}}{10^3\text{ mL disolución}} = 5{,}1{\cdot}10^{-4}\text{ mol NaIO}_3$$

Relacionando $NaIO_3$ con $NaHSO_3$:

$$5{,}1{\cdot}10^{-4}\text{ mol NaIO}_3 \cdot \frac{3\text{ mol NaHSO}_3}{1\text{ mol NaIO}_3} \cdot \frac{104{,}0\text{ g NaHSO}_3}{1\text{ mol NaHSO}_3} = 0{,}16\text{ g NaHSO}_3$$

d) El volumen de disolución de $NaIO_3$ que es necesario añadir en la segunda etapa.

Relacionando la etapa 1 con la 2:

$$5{,}1{\cdot}10^{-4}\text{ mol IO}_3^-\text{ (etapa 1)} \cdot \frac{1\text{ mol I}^-\text{ (etapa 1)}}{1\text{ mol IO}_3^-} \cdot \frac{2\text{ mol IO}_3^-\text{ (etapa 2)}}{10\text{ mol I}^-\text{ (etapa 1)}} = 1{,}0{\cdot}10^{-4}\text{ mol IO}_3^-\text{ (etapa 2)}$$

Relacionando IO_3^- con la disolución:

$$1{,}0{\cdot}10^{-4}\text{ mol IO}_3^- \cdot \frac{1\text{ mol NaIO}_3}{1\text{ mol IO}_3^-} \cdot \frac{197{,}9\text{ g NaIO}_3}{1\text{ mol NaIO}_3} \cdot \frac{1\text{ L disolución}}{10\text{ g NaIO}_3} = 2{,}0{\cdot}10^{-3}\text{ L disolución}$$

e) Razone si en la segunda reacción la entropía aumenta o disminuye.

Como se observa en la reacción 2:

$$2\ IO_3^-(aq) + 10\ I^-(aq) + 12\ H^+(aq) \rightarrow 6\ I_2(s) + 6\ H_2O(l)$$

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) Calcule $\Delta G°$ de la reacción 2 indicando el significado de esta variable.

La relación entre la energía de Gibbs, $\Delta G°$, y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

El valor de $\Delta G°$ es:

$$\Delta G° = -10 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}665\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -642\ kJ\ mol^{-1}$$

$\Delta G°$ representa la fracción de energía del sistema que puede ser convertida en trabajo útil.

g) Calcule $\Delta_f G°$ de la especie IO_3^- en kJ mol^{-1}.
(Datos. $\Delta_f G°$ (kJ mol^{-1}): $I^-(aq) = -51{,}57$; $H_2O(l) = -237{,}1$).

La variación de energía de Gibbs de la reacción puede calcularse a partir de las energías de Gibbs de formación de productos y reactivos.

$$\Delta G° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f G°(\text{reactivos})$$

Para la reacción 2:

$$\Delta G° = [6\ \Delta_f G°(H_2O)] - [2\ \Delta_f G°(IO_3^-) + 10\ \Delta_f G°(I^-)] =$$

$$-641{,}7\ kJ = \left(6\ mol\ H_2O \cdot \frac{-237{,}1\ kJ}{mol\ H_2O}\right) - (2\ mol\ IO_3^- \cdot \Delta_f G°(IO_3^-)) - \left(10\ mol\ I^- \cdot \frac{-51{,}57\ kJ}{mol\ I^-}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_f G°(IO_3^-) = -132{,}6\ kJ\ mol^{-1}$.

No se tiene en cuenta la energía de Gibbs de formación del I_2 ya que, por convenio, su valor nulo.

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 L a 127 °C se introducen 4,0 mol de SO_3 produciéndose una disociación del 30 %.

a) Calcule las concentraciones molares de cada gas en el equilibrio.

El SO_3 se disocia según el equilibrio:

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SO_3	SO_2	O_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	½ $n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	½ $n\alpha$

Sustituyendo los valores de n y α se obtiene que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SO_3] = \frac{4{,}0\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}30)}{20\ \text{L}} = 0{,}14\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SO_2] = \frac{4{,}0\ \text{mol} \cdot 0{,}30}{20\ \text{L}} = 0{,}060\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[O_2] = \frac{4{,}0\ \text{mol} \cdot\ 0{,}30}{2 \cdot 20\ \text{L}} = 0{,}030\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Calcule la presión total y parcial de cada gas.

Considerando comporamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SO_3} = (0{,}14\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 4{,}6\ \text{atm}$$

$$p_{SO_2} = (0{,}060\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}0\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = (0{,}030\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}0\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2} = (4{,}6 + 2{,}0 + 1{,}0)\ \text{atm} = 7{,}6\ \text{atm}$$

c) Calcule el valor de las constantes K_c y K_p a 127 °C.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[SO_2]^2\ [O_2]}{[SO_3]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0{,}060)^2 \cdot 0{,}030}{(0{,}14)^2} = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_2})^2\ (p_{O_2})}{(p_{SO_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(2{,}0)^2 \cdot 1{,}0}{(4{,}6)^2} = 0{,}19$$

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 (1884) 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-Mariotte (1662), al reducir el volumen a un tercio del valor inicial ($20/3 = 6{,}7$ 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}	$4{,}0 \cdot (1 - 0{,}30)$	$4{,}0 \cdot 0{,}30$	$½ \cdot (4{,}0 \cdot 0{,}30)$
$n_{\text{transformado}}$	—	x	$½\ x$
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$2{,}8 + x$	$1{,}2 - x$	$0{,}60 - ½\ x$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que el número de moles formados es:

$$5{,}5{\cdot}10^{-3} = \frac{(1{,}2 - x)^2 \cdot (0{,}60 - 0{,}5x)}{(2{,}8 + x)^2} \cdot 6{,}7$$

Como se observa, se obtiene un polinomio de grado 3, que resulta complicado de resolver sin las herramientas y ecuaciones adecuadas, en el que una solución aceptable (obtenida mediante la herramienta Solver de Excel Microsoft) es $x = 0{,}31$ mol.

Las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando $V = 6{,}7$ L son:

$$[SO_3] = \frac{(2{,}8 + 0{,}31)\ \text{mol}}{6{,}7\ \text{L}} = 0{,}46\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SO_2] = \frac{(1{,}2 - 0{,}31)\ \text{mol}}{6{,}7\ \text{L}} = 0{,}13\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[O_2] = \frac{(0{,}60 - 0{,}15)\ \text{mol}}{6{,}7\ \text{L}} = 0{,}067\ \text{mol L}^{-1}$$

e) Razone que condición debe cumplir la temperatura para que la reacción de disociación tenga lugar de forma espontánea.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, (aumenta el desorden, ya que hay más gas en los productos que en los reactivos)

estas reacciones se hacen espontáneas a temperaturas altas, ya que entonces se cumple que, $|\Delta H| > |T\ \Delta S|$ y entonces, $\Delta G < 0$.

f) Deduzca 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:

$$v = k\ [SO_3]^a\ [SO_2]^b\ [O_2]^c$$

Llamando x = $[SO_3]$, y = $[SO_2]$, z = $[O_2]$, se pueden escribir las ecuaciones de velocidad para los tres experimentos como:

- Experimento 1 → $½ \cdot v = k \cdot (4\ x)^a \cdot y^b \cdot z^c$
- Experimento 2 → $4 \cdot v = k \cdot x^a \cdot (4\ y)^b \cdot z^c$
- Experimento 3 → $v = k \cdot x^a \cdot y^b \cdot (4\ z)^c$

Si la velocidad permanece constante cambiando la concentración de O_2 sin variar el resto de las concentraciones quiere decir que el orden de la reacción respecto al O_2 es, $c = 0$.

Relacionando los experimentos 2 y 3 se obtiene:

$$\frac{k \cdot x^a \cdot (4\ y)^b}{k \cdot x^a \cdot y^b} = 4 \qquad \rightarrow \qquad b = 1$$

Relacionando los experimentos 1 y 3 se obtiene:

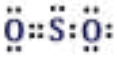
$$\frac{k \cdot (4\ x)^a \cdot y^b}{k \cdot x^a \cdot y^b} = ½ \qquad \rightarrow \qquad a = -½$$

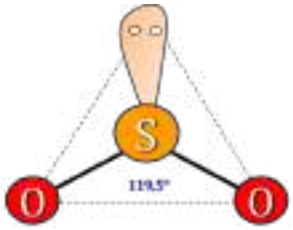
El orden de reacción es:

$$(a + b + c) = (-½ + 1 + 0) = ½$$

g) Dibuje las estructuras de Lewis de los óxidos de azufre, indicando y justificando la geometría molecular de cada uno de ellos.

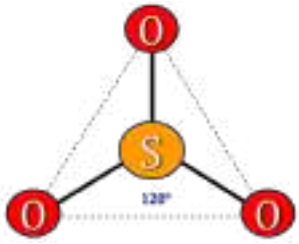
- La estructura de Lewis de la molécula dióxido de azufre es:





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 angular ya que solo 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.

▪ La estructura de Lewis de la molécula trióxido de azufre es:



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°.

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. Suponiendo 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 lo tanto, habría $5^3 = 125$ tripletes diferentes. Si existen 216 aminoácidos diferentes, el número de tripletes es inferior al de aminoácidos, por lo que con 5 nucleótidos no se podría 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) Deduzca 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.

ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'

↑

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

↓

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

b2) A partir de las secuencias de ARNm obtenidas en el apartado anterior y utilizando el código genético, escriba 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 ($-NH_2$) y al 3', el carboxi terminal (–COOH).

ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'

↓

Polipéptido NH_2 – Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys – COOH

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

↓

Polipéptido COOH – Arg – Ser – Phe – Leu – NH_2

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, escriba el polipéptido correcto e indique cuál es la hebra de ADN que se transcribe.

El polipéptido correcto es:

NH_2 – Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys – COOH

Por tanto, la hebra que actúa como molde y que se transcribe es:

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'

hebra que se transcribe

5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

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.

PROBLEMAS de la XIX OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Vigo, 22-24 abril 2006)

40. Considérese el siguiente equilibrio químico, a 1.259,15 K:

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad \Delta H = 51{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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 (1884) 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 esta aumente, es decir en el sentido en el que desprenda calor. Como se trata de un proceso endotérmico, el equilibrio se desplaza a la izquierda.

a2) Según la ley de Boyle-Mariotte (1662), 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 esta disminuya, es decir, hacia donde descienda el número de moléculas de gas. 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 acticación 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 1,00 mol de H_2 y 1,00 mol de CO_2, a 1.259,15 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.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$n_{inicial}$	1,00	1,00	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1,00 - x$	$1,00 - x$	x	x

Si la mezcla en equilibrio contiene 0,557 mol de H_2O y de CO:

$$x = 0{,}557 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad (1{,}00 - x) = 0{,}443 \text{ mol } H_2 \text{ y } CO_2$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[H_2O]\,[CO]}{[H_2]\,[CO_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\frac{(0{,}557)^2}{V^2}}{\frac{(0{,}443)^2}{V^2}} = 1{,}58$$

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 esta aumente, es decir, hacia donde se desprenda 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 $\Delta\nu = 0$, otra forma de razonar este apartado es mediante la aplicación de la ecuación de van't Hoff (1884) que determina la variación de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor la constante a 958 K es:

$$\ln\frac{1{,}58}{K_{p_1}} = \frac{51{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{958 \text{ K}} - \frac{1}{1.259{,}15 \text{ K}}\right) \quad \rightarrow \quad K_{p_1} = 0{,}336$$

c) Explique cualitativa, y cuantitativamente, qué ocurriría si se mezclasen 3,00 mol de CO_2 y 1,00 mol de H_2, a 1259,15 K. ¿Cuál sería la composición de la mezcla en el equilibrio?

Se trata de una situación similar al apartado anterior, por tanto, como solo hay reactivos, el sistema debe desplazarse hacia la derecha y la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$n_{inicial}$	1,00	3,00	—	—
$n_{transformado}$	x	x	—	—
$n_{formado}$	—	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1,00 - x$	$3,00 - x$	x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que volumen no afecta al equilibrio se obtiene que el número de moles que se transforman es:

$$1{,}58 = \frac{x^2}{(1{,}00 - x) \cdot (3{,}00 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}810 \text{ mol}$$

La mezcla en equilibrio está formada por:

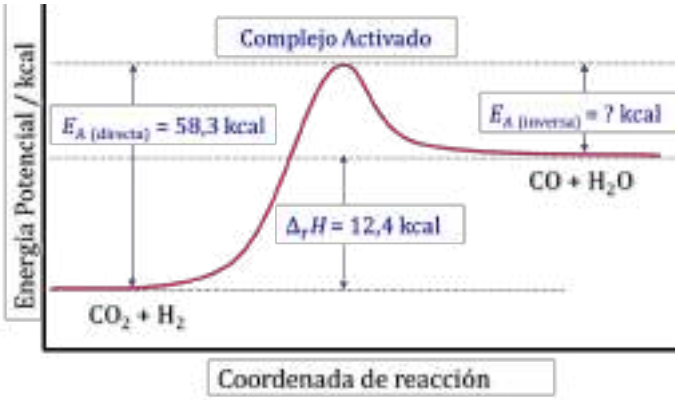
0,810 mol de CO y 0,810 mol H_2O

(3,00 – 0,810) mol = 2,19 mol CO_2

(1,00 – 0,810) mol = 0,190 mol H_2

d) Si la reacción se explica considerando un mecanismo concertado en una sola etapa, y la entalpía de activación fuera, $\Delta H = 58{,}3$ kcal 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 ($\Delta H° = 51{,}5$ kJ $= 12{,}4$ kcal), la representación gráfica correspondiente a las energías de activación de la reacción propuesta es la que muestra la imagen.



Como se observa:

$$\Delta H° = E_{A\ (directa)} - E_{A\ (inversa)}$$

$$12{,}4 \text{ kcal} = 58{,}3 \text{ kcal} - E_{A\ (inversa)}$$

Se obtiene:

$$E_{A\ (inversa)} = 45{,}9 \text{ kcal}$$

41. El ácido fórmico, HCO_2H, tiene una constante de disociación, $K_a = 2{,}0\cdot10^{-4}$
a) Calcule el pK_a del ácido fórmico.

El pK_a de un ácido se define como:

$$pK_a = -\log K_a$$

El valor de pK_a del ácido fórmico es:

$$pK_a = -\log (2{,}0\cdot10^{-4}) = 3{,}7$$

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:

$$HCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HCO_2^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HCO_2H] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de HCO_2H.

La expresión de la constante de acidez del ácido fórmico es:

$$K_a = \frac{[HCO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HCO_2H]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-4})\cdot 0{,}10} = 4{,}5\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = -\log (4{,}5\cdot10^{-3}) = 2{,}3$$

c) Si se añaden 4 litros de agua a 1 litro de esta disolución, ¿cuál será el nuevo valor del pH?

Después de añadir 4,0 L de H_2O a la disolución anterior, suponiendo volúmenes aditivos, la nueva concentración de la disolución es:

$$c = \frac{1\ \text{L}\ HCO_2H\ 0{,}10\ \text{M}}{(1{,}0 + 4{,}0)\ \text{L disolución}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol}\ HCO_2H}{1\ \text{L}\ HCO_2H\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}020\ \text{mol L}^{-1}$$

Procediendo de forma idéntica al apartado anterior, se obtiene que los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-4})\cdot 0{,}020} = 2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = -\log (2{,}0\cdot10^{-3}) = 2{,}7$$

d) Si se añaden 5,0 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:

$$HCO_2H(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaHCO_2(aq) + H_2O(l)$$

El pH después de la reacción depende de cuáles sean las sustancias existentes en ese instante.

Las cantidades de ambos reactivos son:

$$\left.\begin{array}{l} 20{,}0\ \text{mL}\ HCO_2H\ 0{,}50\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}50\ \text{mmol}\ HCO_2H}{1\ \text{mL}\ HCO_2H\ 0{,}50\ \text{M}} = 10\ \text{mmol}\ HCO_2H \\ 5{,}0\ \text{mL}\ \text{NaOH}\ 1{,}0\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}0\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 1{,}0\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol NaOH} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{10\ \text{mmol}\ HCO_2H}{5{,}0\ \text{mmol NaOH}} = 2{,}0$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo cual quiere decir que NaOH es el reactivo limitante es y que sobra HCO_2H. Además, se forma $NaHCO_2$, por tanto, en el punto final se tiene una mezcla formada por un ácido débil (HCO_2H) y una sal de dicho ácido ($NaHCO_2$), es decir, una disolución reguladora ácida.

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones en la disolución resultante son:

$$c_a = \frac{10{,}0\ \text{mmol}\ HCO_2H - 5{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ HCO_2H}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(20{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}20\ \text{M}$$

$$c_s = \frac{5\ \text{mmol NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ NaHCO_2}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(20{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}20\ \text{M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:

$$HCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$NaHCO_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow HCO_2^-(aq) + Na^+(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	HCO_2H	HCO_2^-	H_3O^+
c_{inicial}	c_a	c_s	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$c_a - x$	$c_s + x$	x

En el equilibrio se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$(c_a - x) \approx c_a \qquad \text{y} \qquad (c_s + x) \approx c_s$$

Teniendo en cuenta ambas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[HCO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HCO_2H]} = \frac{c_s}{c_a}[H_3O^+]$$

Los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = (2{,}0{\cdot}10^{-4}) \cdot \frac{0{,}20}{0{,}20} = 2{,}0{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -\log(2{,}0{\cdot}10^{-4}) = 3{,}7$$

e) Si a la disolución del apartado 4, se le añaden otros 5,0 mL de sosa 1,0 M, ¿cuál será el nuevo valor del pH? Escriba el equilibrio que se produce.

En este caso la cantidad de NaOH añadida es:

$$(5{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL NaOH}\ 1{,}0\ \text{M} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 1{,}0\ \text{M}} = 10\ \text{mmol NaOH}$$

Como en el apartado anterior se había añadido 10 mmol de HCO_2H, 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, $NaHCO_2$, 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:

$$c = \frac{10\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaHCO}_2}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(20{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}33\ \text{M}$$

El ion Na^+ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

El ion HCO_2^- es la base conjugada del ácido débil HCO_2H y se hidroliza produciendo iones OH^- según la siguiente ecuación:

$$HCO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2H(aq) + OH^-(aq)$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HCO_2H] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [HCO_2^-] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad del ion formiato es:

$$K_b = \frac{[HCO_2H]\,[OH^-]}{[HCO_2^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

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

$$K_{b\,(HCO_2^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(HCO_2H)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{2{,}0\cdot10^{-4}} = 5{,}0\cdot10^{-11}$$

Como se cumple que:

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

con lo que la ecuación anterior queda como:

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

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[OH^-] = \sqrt{(5{,}0\cdot10^{-11}) \cdot 0{,}33} = 4{,}1\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(4{,}1\cdot10^{-6}) = 5{,}4 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5{,}4 = 8{,}6$$

42. El diazometano, $CH_3{-}N{=}N{-}CH_3$, se descompone en etano, $CH_3{-}CH_3$, y nitrógeno, N_2. Si la presión inicial es 360 mmHg y, transcurridos 400 s, asciende a 363,6 mmHg.

a) ¿Cuál es la fracción de diazometano descompuesta?

La ecuación química correspondiente a la descomposición del diazometano es:

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3(g) \rightarrow CH_3{-}CH_3(g) + N_2(g)$$

Las presiones son:

	$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3$	$CH_3{-}CH_3$	N_2
$p\ (t = 0\ \text{s})$	360	—	—
$p\ (t = 400\ \text{s})$	$360 - x$	x	x

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total para $t = 400$ s es:

$$p_{\text{total}} = p_{CH_3-N=N-CH_3} + p_{CH_3-CH_3} + p_{N_2}$$

Sustituyendo las presiones dadas:

$$363{,}6\ \text{mmHg} = [(360 - x) + x + x]\ \text{mmHg} \longrightarrow x = 3{,}6\ \text{mmHg}$$

La fracción de diazometano descompuesta viene dada por la relación entre la presión de diazometano transformado al cabo de 400 s y la presión inicial:

$$\frac{p_{CH_3-N=N-CH_3}\ (\text{transformado})}{p_{CH_3-N=N-CH_3}\ (\text{inicial})} = \frac{3{,}6\ \text{mmHg}}{360\ \text{mmHg}} = 0{,}010 \rightarrow 1{,}0\ \%$$

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:

$$k\,[\text{A}] = -\frac{\text{d}[\text{A}]}{\text{d}t} \rightarrow \frac{\text{d}[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k\,\text{d}t \qquad \text{integrando se obtiene} \qquad \ln\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -k\,t$$

Considerando comportamiento ideal se puede escribir la ecuación anterior en términos de presiones:

$$\ln\frac{p}{p_0} = -k\,t \rightarrow \ln\frac{(366 - 3{,}6)\ \text{mmHg}}{366\ \text{mmHg}} = -k \cdot 400\ \text{s}$$

Se obtiene, $k = 2{,}5{\cdot}10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

c) ¿Cuál es el periodo de vida media, $t_{½}$, del diazometano?

El periodo de vida media, $t_{½}$, es el tiempo que transcurre hasta la muestra inicial, p_0, se hace la mitad, $p_0/2$.

Aplicado a la ecuación de velocidad se obtiene:

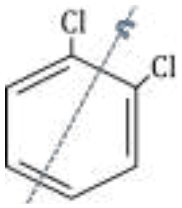
$$\ln\frac{p}{p_0/2} = -k\,t_{½} \rightarrow t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$$

El valor de la vida media es:

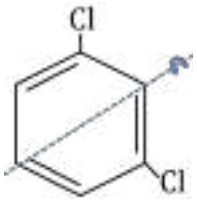
$$t_{½} = \frac{\ln 2}{2{,}5{\cdot}10^{-5}\ \text{s}^{-1}} = 2{,}8{\cdot}10^{4}\ \text{s}$$

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
Presenta un eje C_2

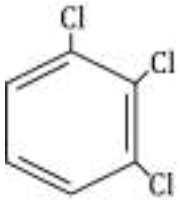


1,3-diclorobenceno
Presenta un eje C_2

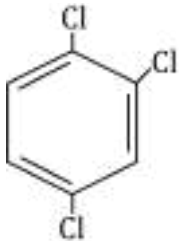
1,4-diclorobenceno
Presenta tres ejes C_2

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?

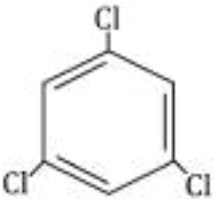
Existen 3 isómeros:



1,2,3-triclorobenceno



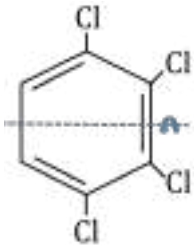
1,2,4-triclorobenceno



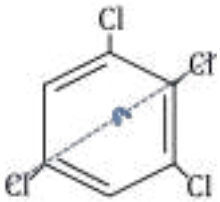
1,3,5-triclorobenceno
Presenta un eje C_3
y seis ejes C_2

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

Ambos isómeros tienen la misma simetría

a4) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: C_6HCl_5? Dibuje 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.

1,2,3,4,5-pentaclorobenceno
Presenta simetría rotacional (orden 2)

a5) ¿Cuántos isómeros se pueden formular para el compuesto de fórmula empírica: C_6Cl_6? Dibuje sus estructuras moleculares. ¿Cuál es su orden de simetría?

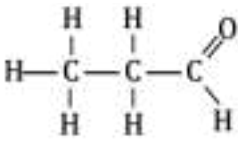
No presenta isómeros ya que todos los átomos unidos a los átomos de carbono de anillo son átomos de cloro.

1,2,3,4,5,6-hexaclorobenceno
Presenta simetría rotacional (orden 6)

a6) ¿A partir de qué orbitales atómicos deben ser construidos los orbitales π del benceno?

Los orbitales π se construyen a partir de los orbitales $2p$ de los átomos de carbono.

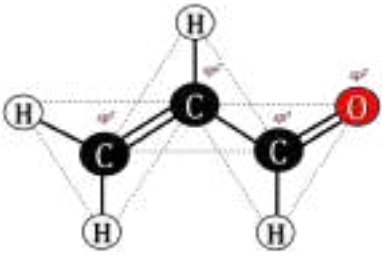
b) Considérese la molécula del aldehído: $H_2C{=}CH{-}CH{=}O$
b1) ¿Qué núcleos atómicos se encuentran en el mismo plano?



Los átomos de carbono y el átomo de oxígeno tienen hibridación sp^2 lo que motiva que tengan disposición triangular con ángulos de aproximadamente 120°.

Esta disposición triangular obligada por los dobles enlaces provoca que todos los núcleos atómicos se encuentren en el mismo plano, por lo tanto, la geometría global del compuesto debe ser plana.

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.

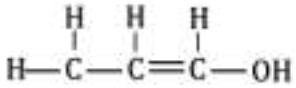
b3) Si se adiciona una molécula de H_2 sobre el enlace C=C, ¿qué compuesto se obtiene? Nombre y dibuje la estructura del mismo.

La adición de una molécula de H_2 al enlace C=C hace que se forme un aldehído saturado, el propanal.

$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHO$$

b4) Si se adiciona una molécula de H_2 sobre el enlace C=O, ¿Qué compuesto se obtiene? Nómbrese y dibuje la estructura del mismo.

La adición de una molécula de H_2 al enlace C=O hace que se forme un alcohol insaturado, el 2-propen-1-ol.



$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

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

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_r\, E_{enlace}\ \text{(rotos en reactivos)} - \Sigma\, \nu_p\, E_{enlace}\ \text{(formados en productos)}$$

▪ Reacción de hidrogenación del enlace C=C

$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHO$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C–C, 4 mol de enlaces C–H, 1 mol de enlaces C=C, 1 mol de enlaces C=O y 1 mol de enlaces H–H, y se forman 3 mol de enlaces C–C, 6 mol de enlaces C–H y 1 mol de enlaces C=O.

$$\Delta H° = [E_{C-C} + 4\,E_{C-H} + E_{C=C} + E_{C=O} + E_{H-H}] - [2\,E_{C-C} + 6\,E_{C-H} + E_{C=O}] =$$

$$= [E_{C=C} + E_{H-H}] - [E_{C-C} + 2\,E_{C-H}] =$$

$$= \left(1\ \text{mol C=C} \cdot \frac{612\ \text{kJ}}{\text{mol C=C}}\right) + \left(1\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) - \left(1\ \text{mol C–C} \cdot \frac{348\ \text{kJ}}{\text{mol C–C}}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol C–H} \cdot \frac{413\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) = -126\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción de hidrogenación del enlace C=O

$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces C–C, 4 mol de enlaces C–H, 1 mol de enlaces C=C, 1 mol de enlaces C=O y 1 mol de enlaces H–H, y se forman 1 mol de enlaces C–C, 1 mol de enlaces C=C, 5 mol de enlaces C–H, 1 mol de enlaces C–O y 1 mol de enlaces O–H.

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta H° = [E_{C-C} + 4\,E_{C-H} + E_{C=C} + E_{C=O} + E_{H-H}] - [E_{C-C} + 5\,E_{C-H} + E_{C=C} + E_{C-O} + E_{O-H}] =$$

$$= [E_{C=O} + E_{H-H}] - [E_{C-H} + E_{C-O} + E_{O-H}] =$$

$$= \left(1\ \text{mol C=O} \cdot \frac{743\ \text{kJ}}{\text{mol C=O}}\right) + \left(1\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) - \left(1\ \text{mol C–H} \cdot \frac{413\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol C–O} \cdot \frac{360\ \text{kJ}}{\text{mol C–O}}\right) - \left(1\ \text{mol O–H} \cdot \frac{391\ \text{kJ}}{\text{mol O–H}}\right) = 15{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

PROBLEMAS de la XX OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Córdoba, 27-30 abril 2007)

XX OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Córdoba 27-30 de Abril de 2007

Asociación Nacional de Químicos de España

Universidad de Córdoba

44. Una muestra de un hidrocarburo, que pesó 25,93 mg y ocupaba 11,25 cm^3 a 25 °C y 1 atm, se mezcló con 102,5 cm^3 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 80,0 cm^3, 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 35,0 cm^3.

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 cm^3 hidrocarburo y 102,5 cm^3 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:

$$\frac{11{,}25\ \text{cm}^3\ \text{hidrocarburo}}{11{,}25\ \text{cm}^3\ \text{hidrocarburo} + 102{,}5\ \text{cm}^3\ \text{O}_2} \cdot 100 = 9{,}900\ \%\ \text{hidrocarburo}$$

$$\frac{102{,}5\ \text{cm}^3\ \text{O}_2}{11{,}25\ \text{cm}^3\ \text{hidrocarburo} + 102{,}5\ \text{cm}^3\ \text{O}_2} \cdot 100 = 90{,}10\ \%\ \text{O}_2$$

La ecuación química correspondiente a la combustión del hidrocarburo es:

$$\text{C}_x\text{H}_y(\text{g}) + \left[x + \frac{y}{4}\right] \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow x\ \text{CO}_2(\text{g}) + \frac{y}{2}\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

La mezcla gaseosa resultante está formada por CO_2 y el O_2 en exceso. Al pasarla por un absorbente se elimina el CO_2, por tanto, se puede escribir que:

$$V_{\text{CO}_2} + V_{\text{O}_2\ (\text{exceso})} = 80{,}0\ \text{cm}^3$$

$$V_{\text{O}_2\ (\text{exceso})} = 35{,}0\ \text{cm}^3 \quad \rightarrow \quad V_{\text{CO}_2} = 45{,}0\ \text{cm}^3$$

La composición molar porcentual de la mezcla resultante es:

$$\frac{45{,}0\ \text{cm}^3\ \text{CO}_2}{80{,}0\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}} \cdot 100 = 56{,}3\ \%\ \text{CO}_2 \qquad \frac{35{,}0\ \text{cm}^3\ \text{O}_2}{80{,}0\ \text{cm}^3\ \text{mezcla}} \cdot 100 = 43{,}7\ \%\ \text{O}_2$$

b) Calcule la cantidad de agua formada.

El volumen de O_2 gastado determina la cantidad de H_2O formada:

$$V_{\text{O}_2\ (\text{total})} = V_{\text{O}_2\ (\text{gastado})} + V_{\text{O}_2\ (\text{exceso})} = (102{,}5 - 35{,}0)\ \text{cm}^3 = 67{,}5\ \text{cm}^3$$

Como el O_2 gastado se emplea en formar CO_2 y H_2O:

$$V_{O_2\ (\text{gastado } H_2O)} = (67{,}5 - 45{,}0)\ \text{cm}^3 = 22{,}5\ \text{cm}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 gastados en formar H_2O es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 22{,}5\ \text{cm}^3}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\text{cm}^3} = 9{,}20{\cdot}10^{-4}\ \text{mol } O_2$$

Relacionando O_2 con H_2O:

$$9{,}20{\cdot}10^{-4}\ \text{mol } O_2 \cdot \frac{2\ \text{mol } H_2O}{1\ \text{mol } O_2} = 1{,}84{\cdot}10^{-3}\ \text{mol } H_2O$$

La masa de H_2O formada es:

$$1{,}84{\cdot}10^{-3}\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{2\ \text{mol } H_2O}{1\ \text{mol } O_2} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g } H_2O}{1\ \text{mol } H_2O} = 0{,}0331\ \text{g } H_2O$$

c) Determine la fórmula molecular del hidrocarburo.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 formado es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 45{,}0\ \text{cm}^3}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\text{cm}^3} = 1{,}84{\cdot}10^{-3}\ \text{mol } CO_2$$

La relación entre el número de moles de CO_2 y de H_2O formados permite obtener la relación molar entre carbono e hidrógeno:

$$\frac{1{,}84{\cdot}10^{-3}\ \text{mol } H_2O}{1{,}84{\cdot}10^{-3}\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{1\ \text{mol C}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O} = \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (CH_2)_n$$

Para obtener el valor de n es necesario calcular la masa molar de hidrocarburo. Considerando comportamiento ideal:

$$M = \frac{(25{,}93\ \text{mg}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm} \cdot 11{,}25\ \text{cm}^3} \cdot \frac{1\ \text{g}}{10^3\text{mg}} \cdot \frac{10^3\text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 56{,}3\ \text{g mol}^{-1}$$

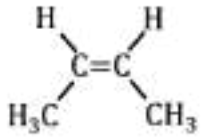
$$n = \frac{56{,}3\ \text{g hidrocaburo}}{1\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 2\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}} = 4 \quad \rightarrow \quad \text{fórmula molecular: } C_4H_8$$

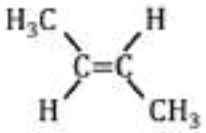
d) Proponga cuatro compuestos que respondan a dicha fórmula.

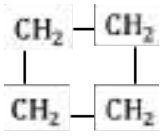
Los isómeros posibles del C_4H_8 son:

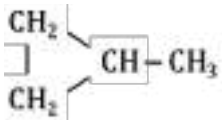
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$
but-1-eno

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$
metilpropeno


cis-but-2-eno


trans-but-2-eno


ciclobutano


metilciclopropano

45. Se introduce 1,00 mol de PCl_5 en una cámara vacía estableciéndose el equilibrio a 250 °C y 2,00 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?

La ecuación química correspondiente al equilibrio es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar lo que permite obtener la correspondiente fracción molar. Por lo tanto, según la estequiometría de la reacción, las fracciones molares de la mezcla en equilibrio son:

$$y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = 0{,}407$$

$$y_{PCl_5} = 1 - (y_{Cl_2} + y_{PCl_3}) = 0{,}407 \quad \rightarrow \quad y_{PCl_5} = 0{,}186$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = p\, y_{Cl_2} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{1{,}013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \cdot 0{,}407 = 0{,}825 \text{ bar}$$

$$p_{PCl_5} = p\, y_{PCl_5} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{1{,}013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \cdot 0{,}186 = 0{,}377 \text{ bar}$$

b) Calcule K_p a 250 °C.

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_3})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(2{,}00 \cdot 0{,}407)^2}{(2{,}00 \cdot 0{,}186)} = 1{,}78$$

Si la mezcla gaseosa se expansiona hasta 0,200 atm manteniendo constante la temperatura, calcule:
c1) El porcentaje de PCl_5 que se disociará en el equilibrio.

La tabla de moles en el equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$n_{inicial}$	n	—	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—	—
$n_{formado}$	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Teniendo en cuenta la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_p = \frac{(p\, y_{PCl_3})\,(p\, y_{Cl_2})}{(p\, y_{PCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación en esas condiciones es:

$$1{,}78 = 0{,}200 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}948 \rightarrow 94{,}8\ \%$$

c2) La presión parcial de Cl_2 en equilibrio tras añadir 1,00 mol de PCl_3.

Si a la mezcla en equilibrio se le añade 1,00 mol de PCl_3, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de PCl_5.

Como inicialmente existía 1,00 mol de PCl_5 y el grado de disociación es 0,949 el número de moles de cada componente de la mezcla es:

$$n_{Cl_2} = 1{,}00\ \text{mol} \cdot 0{,}948 = 0{,}948\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_3} = (1{,}00\ \text{mol} \cdot 0{,}948) + 1{,}00\ \text{mol} = 1{,}95\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = 1{,}00\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}948) = 0{,}0520\ \text{mol}$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,0520	1,95	0,948
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}0520 + x$	$1{,}95 - x$	$0{,}948 - x$

El número de moles totales en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (0{,}0520 + x) + (1{,}95 - x) + (0{,}948 - x) = (2{,}95 - x)$$

El número de moles transformados es:

$$1{,}78 = 0{,}200 \cdot \frac{\frac{(1{,}95 - x)}{(2{,}95 - x)} \cdot \frac{(0{,}948 - x)}{(2{,}95 - x)}}{\frac{(0{,}0520 + x)}{(2{,}95 - x)}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0169\ \text{mol}$$

La presión parcial del Cl_2 es:

$$p_{Cl_2} = 0{,}200\ \text{atm} \cdot \frac{(0{,}948 - 0{,}0169)\ \text{mol}}{(2{,}95 - 0{,}0169)\ \text{mol}} = 0{,}0635\ \text{atm}$$

d) Si la mezcla gaseosa, correspondiente al equilibrio inicial, se mantiene a la presión de 2,00 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).

Previamente, mediante la ecuación de van't Hoff (1884), es preciso calcular el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de 487 °C:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{1{,}78} = \frac{172{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(250 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(487 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p_2} = 4{,}11 \cdot 10^5$.

El valor del grado de disociación en esas condiciones es:

$$4{,}11 \cdot 10^5 = 2{,}00 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha \approx 1{,}00 \rightarrow 100\ \%$$

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.

46. Calcule el pH de:
a) Una disolución de 500 mL de ácido acético, CH_3COOH, 0,10 M que contiene 2,0 g de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, y $4{,}0\cdot10^{-3}$ mol de ácido clorhídrico.
(Dato. K_a (CH_3COOH) = $1{,}8\cdot10^{-5}$).

El HCl reacciona con el $NaCH_3COO$ según la siguiente ecuación química:

$$HCl(aq) + NaCH_3COO(aq) \rightarrow NaCl(aq) + CH_3COOH(aq)$$

Los cantidades de sustancia en la disolución son:

$$2{,}0\ g\ NaCH_3COO \cdot \frac{1\ mol\ NaCH_3COO}{82{,}0\ g\ NaCH_3COO} \cdot \frac{10^3\ mmol\ NaCH_3COO}{1\ mol\ NaCH_3COO} = 24\ mmol\ NaCH_3COO$$

$$500\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}10\ M \cdot \frac{0{,}10\ mmol\ CH_3COOH}{1\ mL\ CH_3COOH\ 0{,}10\ M} = 50\ mmol\ CH_3COOH$$

$$4{,}0\cdot10^{-3}\ mol\ HCl \cdot \frac{10^3\ mmol\ HCl}{1\ mmol\ HCl} = 4{,}0\ mmol\ HCl$$

La relación molar es:

$$\frac{4{,}0\ mmol\ HCl}{24\ mmol\ NaCH_3COO} = 0{,}16$$

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 lo 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:

$$c_s = \frac{24\ mmol\ NaCH_3COO - 4{,}0\ mmol\ HCl \cdot \frac{1\ mmol\ NaCH_3COO}{1\ mmol\ HCl}}{500\ mL\ disolución} = 0{,}041\ M$$

$$c_a = \frac{50\ mmol\ CH_3COOH + 4{,}0\ mmol\ HCl \cdot \frac{1\ mmol\ CH_3COOH}{1\ mmol\ HCl}}{500\ mL\ disolución} = 0{,}11\ M$$

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$NaCH_3COO(aq) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
$c_{inicial}$	c_a	c_s	—
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	$c_a - x$	$c_s + x$	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

En el equilibrio se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$[CH_3COOH] = (c_a - x) \approx c_a \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] = (c_s + x) \approx c_s$$

Teniendo en cuenta ambas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{c_s}{c_a}[H_3O^+]$$

Los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = 1{,}8\cdot10^{-5} \cdot \frac{0{,}11}{0{,}041} = 4{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1} \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = -\log(4{,}8\cdot10^{-5}) = 4{,}3$$

b) Una disolución obtenida mediante la mezcla de 30 mL de H_3PO_4 0,30 M con 40 mL de Na_3PO_4 0,50 M y diluida con agua a 100 mL.
(Datos. p$K_1 = 2{,}16$; p$K_2 = 7{,}13$; p$K_3 = 12{,}3$).

Las ecuaciones correspondientes a las disociaciones de las sustancias en la disolución son:

$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$Na_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow PO_4^{3-}(aq) + 3\ Na^+(aq)$$

El PO_4^{3-} es una base procedente del Na_3PO_4 que reacciona con el H_3PO_4 ácido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$PO_4^{3-}(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow H_2PO_4^-(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

Las cantidades de sustancia en la disolución son:

$$\left.\begin{array}{l} 30\ \text{mL}\ H_3PO_4\ 0{,}30\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}30\ \text{mmol}\ H_3PO_4}{1\ \text{mL}\ H_3PO_4\ 0{,}30\ \text{M}} = 9{,}0\ \text{mmol}\ H_3PO_4 \\ 40\ \text{mL}\ Na_3PO_4\ 0{,}50\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}50\ \text{mmol}\ Na_3PO_4}{1\ \text{mL}\ Na_3PO_4\ 0{,}50\ \text{M}} = 20\ \text{mmol}\ Na_3PO_4 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{20\ \text{mmol}\ Na_3PO_4}{9\ \text{mmol}\ H_3PO_4} = 2{,}2$$

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. Realizando un balance de materia se obtiene:

	PO_4^{3-}	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
n_{inicial}	20	9,0	—	—
n_{final}	11	—	9,0	9,0

Se vuelve a tener una reacción ácido-base entre el PO_4^{3-} (base) y el $H_2PO_4^-$ (ácido) cuya ecuación es:

$$PO_4^{3-}(aq) + H_2PO_4^-(aq) \rightarrow 2\ HPO_4^{2-}(aq)$$

La relación molar es:

$$\frac{11\ \text{mmol}\ PO_4^{3-}}{9{,}0\ \text{mmol}\ H_2PO_4^-} = 1{,}2$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo cual quiere decir que $H_2PO_4^-$ es el reactivo limitante es el y que sobra PO_4^{3-}. Realizando un balance de materia se obtiene:

	PO_4^{3-}	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
n_{inicial}	11	9,0	9,0
n_{final}	2,0	—	9,0 + 18

Considerando el equilibrio:

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Puesto que todos los reactivos se encuentran contenidos en el mismo volumen final, puede utilizarse mmoles en lugar de concentraciones finales para sustituirlos en la expresión:

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}]\,[H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = K_3\,\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por (–1) se obtiene la siguiente expresión:

$$pH = pK_3 + \log\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$pH = 12{,}3 + \log\frac{2{,}0}{27} = 11{,}2$$

c) Una disolución $1{,}0\cdot10^{-5}$ M de HBO_2.
(Dato. $K_a = 6{,}4\cdot10^{-10}$).

Como se trata de una disolución acuosa de un ácido muy débil y diluido 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:

$$HBO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[BO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HBO_2]}$$

Análogamente, para el H_2O se tiene:

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

El balance de materia para el HBO_2 es:

$$[HBO_2]_0 = [HBO_2] + [BO_2^-]$$

El balance de cargas (condición de electroneutralidad) es:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [BO_2^-]$$

Del balance de cargas y del producto iónico del agua se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r}[H_3O^+] = [OH^-] + [BO_2^-] \\ K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]\end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad [BO_2^-] = [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Del balance de materia y la ecuación anterior se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l}[HBO_2]_0 = [HBO_2] + [BO_2^-] \\ [BO_2^-] = [H_3O^+] - \dfrac{K_w}{[H_3O^+]}\end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad [HBO_2] = [HBO_2]_0 - \left([H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)$$

Teniendo en cuenta que la siguiente aproximación no conduce a un error significativo:

$$[HBO_2]_0 >> \left([H_3O^+] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right) \quad \rightarrow \quad [HBO_2] \approx [HBO_2]_0$$

La expresión de K_a que se obtiene es:

$$K_a = \frac{\left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}\right)[H_3O^+]}{[HBO_2]} = \frac{[H_3O^+]^2 - K_w}{[HBO_2]}$$

Los valores de $[H_3O^+]$ y pH de la disolución son, respectivamente:

$$6{,}4\cdot10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2 - 1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}0\cdot10^{-5}} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 1{,}3\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}3\cdot10^{-7}) = 6{,}9$$

d) Una disolución acuosa de 900 mL en la que se ha recogido el amoniaco producido al tratar una disolución que contenía 1,5 g de cloruro de amonio con exceso de hidróxido de sodio.
(Dato. $K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$).

La ecuación química correspondiente a la reacción entre NH_4Cl y NaOH es:

$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaCl(aq)$$

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:

$$c = \frac{1{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{900\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}031\ \text{mol L}^{-1}$$

El NH_3 en disolución acuosa está disociado según la siguiente ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

Como se cumple que:

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

con lo que la ecuación de la constante de basicidad queda como:

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

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[OH^-] = \sqrt{(1{,}8\cdot10^{-5})\cdot 0{,}03} = 7{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(7{,}5\cdot10^{-4}) = 3{,}1 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3{,}1 = 10{,}9$$

47. Para los pares redox: $E°$ ($Cu^+|Cu$) = +0,521 V; $E°$ ($PtCl_6^{2-}|PtCl_4^{2-}$) = +0,680 V.
a) Determine la reacción espontánea que tendrá lugar en la pila formada uniendo ambos electrodos.

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $PtCl_6^{2-} + 2\ e^- \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2\ Cl^-$

ánodo (oxidación): $2\ (Cu \rightarrow Cu^+ + e^-)$

global: $PtCl_6^{2-} + 2\ Cu \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2\ Cl^- + 2\ Cu^+$

El potencial de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1,0 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{PtCl_6^{2-}\,|\,PtCl_4^{2-}} - E^o_{Cu^+\,|\,Cu} = (0{,}680\ V) - (0{,}521\ V) = 0{,}159\ V$$

Como $E^o_{pila} > 0$, la reacción propuesta es espontánea.

b) Calcule la constante de equilibrio de dicha reacción a 25 °C.

La variación de energía de Gibbs para una reacción viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln K$$

Cuando el sistema está en equilibrio, se cumple que $\Delta G = 0$, por tanto:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

La relación entre $\Delta G°$ y E^o_{pila} viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G° = -nFE^o_{pila}$$

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G° = -nFE^o_{pila} \\ \Delta G° = -RT \ln K \end{array}\right\} \rightarrow \quad \ln K = \frac{nFE^o_{pila}}{RT}$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$\ln K = \frac{2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}159\ V)}{(8{,}31\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ K} = 12{,}4 \qquad \rightarrow \qquad K = 2{,}4{\cdot}10^5$$

c) Calcule E_{pila} y ΔG a 25 °C, si las concentraciones de las diferentes especies son $[PtCl_6^{2-}] = 1{,}0{\cdot}10^{-2}$ M; $[Cu^+] = 1{,}0{\cdot}10^{-3}$ M; $[Cl^-] = 1{,}0{\cdot}10^{-3}$ M; $[PtCl_4^{2-}] = 2{,}0{\cdot}10^{-5}$ M. ¿Es espontánea la reacción en estas condiciones?

La ecuación de Nernst (1889) permite calcular E_{pila} en condiciones diferentes a las estándar:

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

El valor del potencial de cada electrodo es:

▪ Cátodo:

$$E_{PtCl_6^{2-}\,|\,PtCl_4^{2-}} = E^o_{PtCl_6^{2-}\,|\,PtCl_4^{2-}} - \frac{0{,}0592}{2}\cdot \log\frac{[PtCl_4^{2-}]\,[Cl^-]^2}{[PtCl_6^{2-}]} =$$

$$= 0{,}680 - \frac{0{,}0592}{2}\cdot \log\frac{2{,}0\cdot 10^{-5}\cdot (1{,}0\cdot 10^{-3})^2}{1{,}0\cdot 10^{-2}} = 0{,}937\ \text{V}$$

▪ Ánodo:

$$E_{Cu^+\,|\,Cu} = E^o_{Cu^+\,|\,Cu} - \frac{0{,}0592}{1}\cdot \log\frac{1}{[Cu^+]} = 0{,}521 - \frac{0{,}0592}{1}\cdot \log\frac{1}{1{,}0\cdot 10^{-3}} = 0{,}343\ \text{V}$$

El valor de E_{pila} es:

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = E_{PtCl_6^{2-}\,|\,PtCl_4^{2-}} - E_{Cu^+\,|\,Cu} = (0{,}937\ \text{V}) - (0{,}343\ \text{V}) = 0{,}594\ \text{V}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G = -nFE_{pila} = -2\cdot(96.485\ \text{C mol}^{-1})\cdot(0{,}594\ \text{V})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -115\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea en esas condiciones.

d) Calcule los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ en el rango de temperatura 0 a 100 °C.

T(°C)	0	50	75	100
$K\cdot 10^{-5}$	4,8	1,368	0,838	0,548

Cuando el sistema está en equilibrio, se cumple que $\Delta G = 0$, por tanto:

$$\Delta G° = -RT\ln K$$

La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta H°$ y $\Delta S°$ viene dada por la siguiente expresión:

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

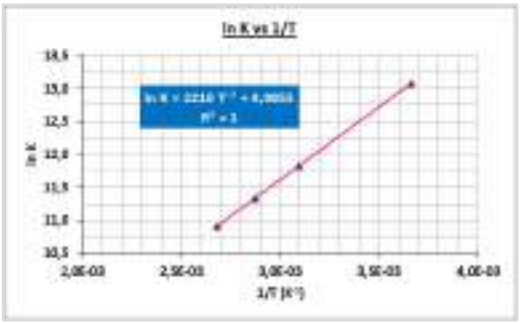
Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta G° = -RT\ln K\\ \Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°\end{array}\right\} \rightarrow \quad \ln K = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

Representando gráficamente $\ln K$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente proporciona el valor de $\Delta H°$ y cuya ordenada el valor de $\Delta S°$.

$\ln K$	$\ln(4{,}8\cdot 10^5)$	$\ln(1{,}368\cdot 10^5)$	$\ln(0{,}838\cdot 10^5)$	$\ln(0{,}548\cdot 10^5)$
$1/T$	$1/(0+273{,}15)$	$1/(50+273{,}15)$	$1/(75+273{,}15)$	$1/(100+273{,}15)$

De la representación gráfica se obtiene que:



$$\text{pendiente} = \frac{-\Delta H°}{R} = 2.210\ \text{K}$$

$$\text{ordenada} = \frac{\Delta S°}{R} = 4{,}9855$$

A partir de la ordenada se obtiene el valor de $\Delta S°$:

$$\Delta S° = 4{,}9855\cdot(8{,}31\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = 41{,}4\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

A partir de la pendiente se obtiene el valor de $\Delta H°$:

$$\Delta H° = -2.210\ \text{K} \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = -18{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

e) Calcule la masa, en gramos, de $PtCl_4^{2-}$ formado cuando hayan pasado 8,00 faradays de corriente.

De acuerdo con la ley de Faraday (1834) y teniendo en cuenta la semirreacción del apartado a) correspondiente a la reducción del $PtCl_6^{2-}$:

$$8{,}00\ F \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{1\ F} \cdot \frac{1\ \text{mol } PtCl_4^{2-}}{2\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{337{,}1\ \text{g } PtCl_4^{2-}}{1\ \text{mol } PtCl_4^{2-}} = 1{,}35{\cdot}10^3\ \text{g } PtCl_4^{2-}$$

PROBLEMAS de la XXI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Castellón, 1-4 mayo 2008)

48. El agua oxigenada es el nombre tradicional del peróxido de hidrógeno (dióxido de dihidrógeno o dioxidano de acuerdo con las normas de nomenclatura propuestas por la IUPAC desde 2005). Se trata de un líquido incoloro que a nivel doméstico se utiliza, en concentraciones bajas, como antiséptico o blanqueador.
En las tablas de potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox (en medio ácido) se encuentran los siguientes valores: $E°$ (H_2O_2/H_2O) = +1,77 V y $E°$ (O_2/H_2O_2) = +0,680 V.
a) Escriba las semirreacciones ajustadas que muestran el comportamiento del agua oxigenada como sustancia oxidante y como sustancia reductora.

- Como oxidante, el H_2O_2 se reduce a H_2O:

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

- Como reductor, el H_2O_2 se oxida a O_2:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

b) ¿Es espontánea la descomposición del H_2O_2? Justifíquelo.

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

A partir de las semirreacciones:

reducción: $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	$E° = +1{,}77$ V
oxidación: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$E° = -0{,}68$ V
global: $H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$	$E° = 1{,}09$ V

En la reacción propuesta, $E° > 0$, por tanto, la 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. Se puede decir que el H_2O_2 es una sustancia metaestable.

2. El potencial estándar del par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ es +0,77 V. Demuestre 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 $O_2|H_2O_2$ ($E° = +0{,}680$ V) es menor que el correspondiente al par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ ($E° = +0{,}770$ V) el H_2O_2 es capaz de reducir al Fe^{3+} a Fe^{2+} de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

reducción: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$E° = -0{,}680$ V	
oxidación: $2\,Fe^{3+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Fe^{2+}$	$E° = +0{,}770$ V	
global: $H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,Fe^{2+}$	$E° = 0{,}0900$ V	(1)

Por otra parte, como el potencial estándar del par $H_2O_2|H_2O$ ($E°= +1{,}77$ V) es mayor que el correspondiente al par $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ ($E° = +0{,}77$ 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 las siguientes semirreacciones:

reducción: $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$ $\quad E° = +1{,}77$ V

oxidación: $2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,e^-$ $\quad E° = -0{,}770$ V

global: $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Fe^{3+}$ $\quad E° = 1{,}00$ V (2)

Sumando las reacciones 1 y 2, se obtiene la reacción global de ambas:

$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Fe^{3+}$ $\quad E° = +1{,}00$ V

$H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,Fe^{2+}$ $\quad E° = +0{,}0900$ V

$H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$ $\quad E° = 1{,}09$ V

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 se comporta 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 $[H_2O_2] = 6{,}00\cdot10^{-2}$ mol 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 $V_m = 24{,}0$ L mol^{-1}). Se añadió el catalizador y se anotaron a diversos instantes t el volumen de oxígeno $V(O_2)$ desprendido. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

t / min	0	5	10	15	20	30
$V(O_2)$ formado / mL	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,26

a) Obtenga la concentración de $[H_2O_2]$ restante (mol 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:

$$\frac{1{,}56\text{ mL }O_2}{10\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ L }O_2}{10^3\text{ mL }O_2}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mol }O_2}{24{,}0\text{ L }O_2}\cdot\frac{2\text{ mol }H_2O_2}{1\text{ mol }O_2} = 0{,}0130\text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de H_2O_2 sobrante es:

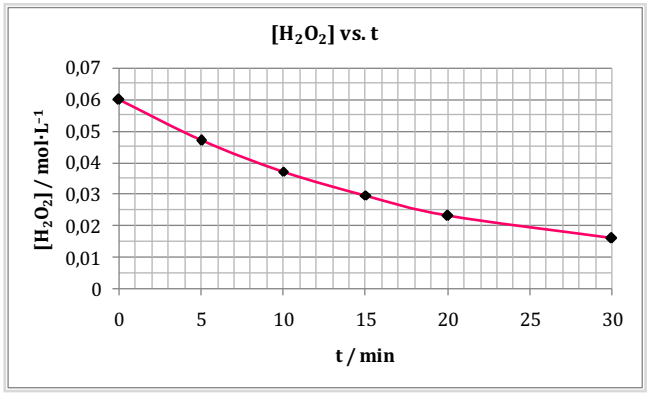
$$[H_2O_2]_{sobrante} = [H_2O_2]_{inicial} - [H_2O_2]_{consumido}$$

$$[H_2O_2]_{sobrante} = (6{,}00\cdot10^{-2} - 0{,}0130) = 0{,}0470\text{ mol L}^{-1}$$

Procediendo de igual forma con los tiempos restantes se obtiene la siguiente tabla:

t/min	0	5	10	15	20	25
$[H_2O_2]$/ M	0,0600	0,0470	0,0372	0,0296	0,0232	0,0162

b) Represente 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.



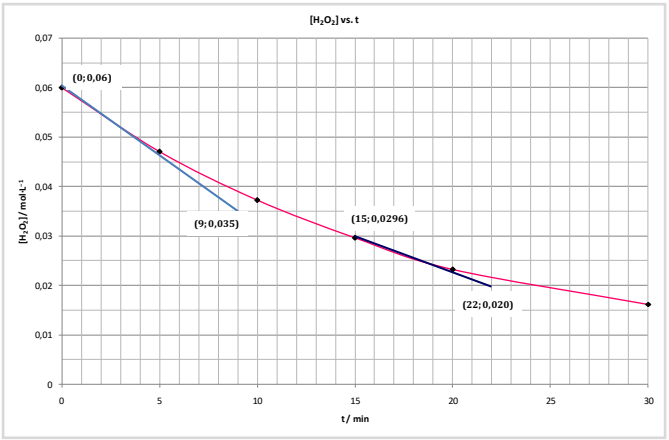
c) Escriba la definición de la velocidad de descomposición del H_2O_2 (velocidad instantánea o diferencial).

La velocidad de descomposición del H_2O_2 se define como la cantidad de esta sustancia que desaparece por unidad de tiempo:

$$v = -\frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t}$$

d) Deduzca de la curva anterior el valor de la velocidad de desaparición del H_2O_2 (mol L^{-1} min^{-1}) a $t_0 = 0$ y a $t_1 = 15$ 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.



De acuerdo con la gráfica, la pendiente de la recta que pasa por el punto $t = 0$ min es:

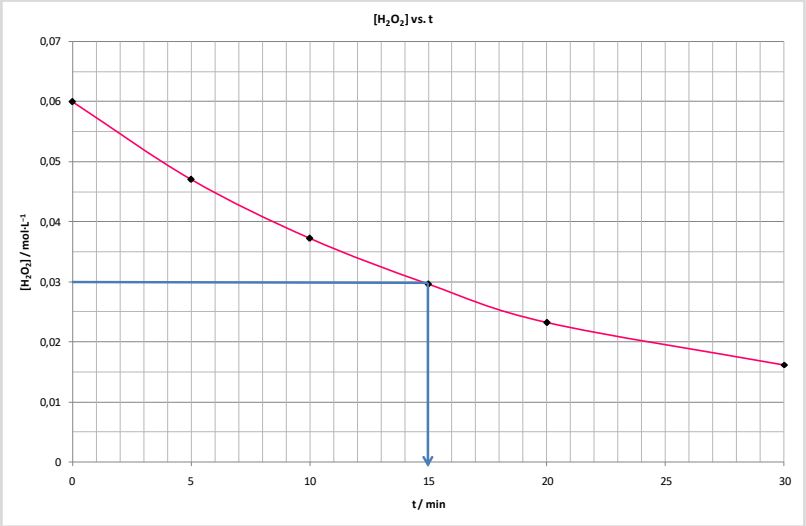
$$v = -\frac{(0{,}0350 - 0{,}0600)\ \text{mol L}^{-1}}{(9 - 0)\ \text{min}} = 2{,}8{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

Análogamente, la velocidad a $t = 15$ min es:

$$v = -\frac{(0{,}0200 - 0{,}0296)\ \text{mol L}^{-1}}{(22 - 15)\ \text{min}} = 1{,}4{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

e) Determine el tiempo o periodo de semirreacción.

El tiempo de semirreacción se define como el tiempo necesario para que la concentración inicial, $c_0 = 6{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, se reduzca a la mitad, $c = 3{,}00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}.



A partir de la gráfica se obtiene que la concentración de H_2O_2 se reduce a la mitad cuando $t_{½} = 15$ min.

49. Desde el momento en que se pone en marcha la síntesis de Haber-Bosch para la fabricación del amoniaco, el ácido nítrico se prepara por el método Ostwald. El proceso consta de tres etapas:
a) Combustión catalítica del amoniaco para formar NO. El amoniaco 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.

$$NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g)$$

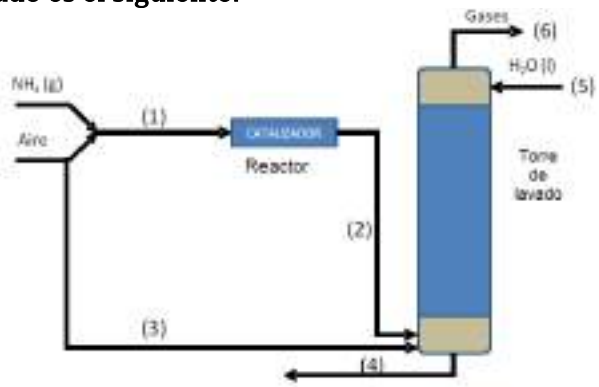
b) Oxidación del NO a NO_2. Con nuevo aporte de aire el NO se oxida a NO_2.

$$NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

c) En presencia de agua el NO_2 se dismuta en HNO_3 y NO. El proceso tiene lugar al ponerse en contacto con agua el NO_2, en torres de lavado. El NO producido se oxida a NO_2 y sigue las mismas transformaciones.

$$NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq) + NO(g)$$

El diagrama de flujo simplificado es el siguiente:



a) Escriba 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

reducción: $5\ (O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O)$

oxidación: $4\ (NH_3 + H_2O \rightarrow NO + 5\ H^+ + 5\ e^-)$

global: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$

- Reacción b

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

- Reacción c

reducción: $NO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow NO + H_2O$

oxidación: $2\ (NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + e^-)$

global: $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$

b) Escriba una reacción química global ajustada para las etapas (b) y (c).

Las ecuaciones químicas correspondientes a las etapas b) y c) son:

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

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:

$$3\ (2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2)$$

$$2\ (3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO)$$

Sumando ambas ecuaciones y simplificando se obtiene:

$$4\ NO(g) + 3\ O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ HNO_3(aq)$$

c) Escriba una reacción química ajustada correspondiente al proceso global. Considere 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:

$$4\ NO + 3\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_3$$

y la correspondiente a la etapa a) es:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$

Sumando ambas ecuaciones y simplificando se obtiene:

$$NH_3(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l)$$

2. Conteste a las siguientes preguntas:
a) Indique 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 y de acuerdo con esto el estado de oxidación del N en cada uno de ellos es:

$NH_3 \rightarrow x + 3\ (+1) = 0 \quad \rightarrow \quad x = -3$ $\qquad$ $NO \rightarrow x + (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +2$

$NO_2 \rightarrow x + 2\ (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +4$ $\qquad$ $HNO_3 \rightarrow (+1) + x + 3\ (-2) = 0 \quad \rightarrow \quad x = +5$

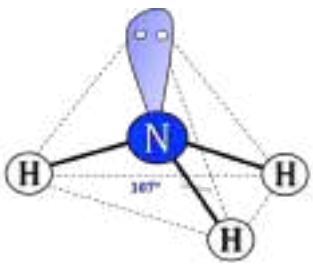
b) Dibuje las estructuras de Lewis de los compuestos anteriores y su forma, justificando los ángulos de enlace.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de monóxido de nitrógeno es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO es una molécula 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°.

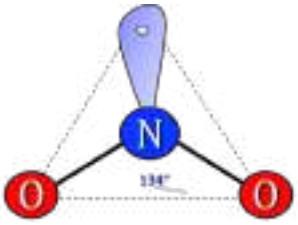
▪ La estructura de Lewis de la molécula de amoniaco es:

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NH_3 es una molécula 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 piramidal ya que solo tiene tres ligandos unidos al átomo central.



Los ángulos de enlace inferiores a 109,5° debido a la repulsión que ejerce el par de electrones solitario situado sobre el átomo de nitrógeno.

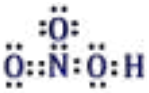
▪ La estructura de Lewis de la molécula de dióxido de nitrógeno es:

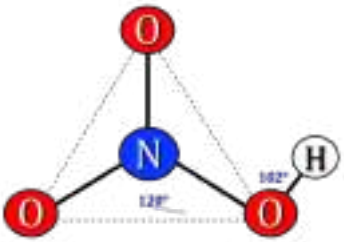


De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NO_2 es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula AX_2E a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición es triangular y su geometría es angular ya que solo tiene tres ligandos 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.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de ácido nítrico es:





De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el HNO_3 es una molécula 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 N–O son de 120° y el N–O–H menor de 109,5° debido a que el átomo de oxígeno tiene número estérico 4 y presenta dos pares de electrones solitarios.

3. En un proceso industrial, la corriente gaseosa (1), mezcla de amoniaco y aire, que entra en el reactor, tiene un caudal de 8.118,0 $m^3\ h^{-1}$ y una densidad de 1.020,7 $g\ m^{-3}$ a 1 atm y 57 °C.

a) Calcule 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:

$$M = \frac{(1.020{,}7\ \text{g m}^{-3}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (57 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = 27{,}6\ \text{g mol}^{-1}$$

b) Exprese la composición de esta corriente gaseosa 1 (amoniaco, oxígeno y nitrógeno) en % en volumen y en % en masa. Aire: 80,0 % N_2 y 20,0 % O_2 en volumen.

Considerando 100 de la corriente 1 con la siguiente composición:

x mol NH_3 $\qquad$ $0{,}800 \cdot (100 - x)$ mol N_2 $\qquad$ $0{,}200 \cdot (100 - x)$ mol O_2

y aplicando el concepto de masa molar:

$$\frac{x\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g}}{\text{mol}} + 0{,}800 \cdot (100 - x)\ \text{mol N}_2 \cdot \frac{28{,}0\ \text{g}}{\text{mol}} + 0{,}800 \cdot (100 - x)\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{32{,}0\ \text{g}}{\text{mol}}}{100\ \text{mol}} = 27{,}6\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Se obtiene, $x = 10{,}0$ mol.

La composición molar de la corriente gaseosa 1 es:

10,0 mol NH_3 $\qquad$ 72,0 mol N_2 $\qquad$ 18,0 mol O_2.

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa, coinciden la composición molar y la volumétrica.

Las masas de los gases en 100 mol de la corriente 1 son:

$$\left.\begin{array}{l} 10{,}0\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \dfrac{17{,}0\ \text{g}\ NH_3}{\text{mol}\ NH_3} = 170\ \text{g}\ NH_3 \\ 72{,}0\ \text{mol}\ N_2 \cdot \dfrac{28{,}0\ \text{g}\ N_2}{\text{mol}\ N_2} = 2{,}02 \cdot 10^3\ \text{g}\ N_2 \\ 18{,}0\ \text{mol}\ O_2 \cdot \dfrac{32{,}0\ \text{g}}{\text{mol}} = 576\ \text{g}\ O_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad m_{\text{total}} = 2{,}77{\cdot}10^3\ \text{g}$$

La composición de la mezcla expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{170\ \text{g}\ NH_3}{2{,}77{\cdot}10^3\ \text{g mezcla}}100 = 6{,}13\ \%\ NH_3$$

$$\frac{2{,}02{\cdot}10^3\ \text{g}\ N_2}{2{,}77{\cdot}10^3\ \text{g mezcla}}100 = 72{,}9\ \%\ N_2$$

$$\frac{576\ \text{g}\ O_2}{2{,}77{\cdot}10^3\ \text{g mezcla}}100 = 20{,}8\ \%\ O_2$$

c) Calcule el caudal (mol h^{-1}) de NH_3, O_2 y N_2 de la corriente gaseosa 1 que entra en el reactor.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas que entran al reactor:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot (8.118{,}0\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1})}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (57 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 3{,}00{\cdot}10^5\ \text{mol h}^{-1}$$

A partir del caudal molar de la corriente gaseosa 1 y de la composición molar de la misma se puede calcular el caudal molar de cada gas que entra en el reactor:

$$NH_3 \rightarrow 3{,}00{\cdot}10^5\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mol}\ NH_3}{100\ \text{mol gas}} = 3{,}00{\cdot}10^4\ \text{mol h}^{-1}$$

$$N_2 \rightarrow 3{,}00{\cdot}10^5\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{72{,}0\ \text{mol}\ N_2}{100\ \text{mol gas}} = 2{,}16{\cdot}10^5\ \text{mol h}^{-1}$$

$$O_2 \rightarrow 3{,}00{\cdot}10^5\ \text{mol h}^{-1} \cdot \frac{18{,}0\ \text{mol}\ O_2}{100\ \text{mol gas}} = 5{,}40{\cdot}10^4\ \text{mol h}^{-1}$$

4. Suponiendo la total conversión del NH_3 a NO, calcule la composición de la corriente gaseosa 2 a la salida del reactor y exprésela en % en masa y volumen.

Como existen cantidades de ambos reactivos es necesario determinar cuál de ellos es el limitante.

$$\frac{5{,}40{\cdot}10^4\ \text{mol}\ O_2}{3{,}00{\cdot}10^4\ \text{mol}\ NH_3} = 1{,}80$$

Como la relación molar es mayor que 5/4 quiere decir que el reactivo limitante es NH_3 que se consume completamente, y que queda O_2 sin reaccionar que sale del reactor junto con el N_2 del aire (inerte) y el resto de los productos gaseosos formados.

La cantidad de O_2 consumido por hora es:

$$3{,}00{\cdot}10^4\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{5\ \text{mol}\ O_2}{4\ \text{mol}\ NH_3} = 3{,}75{\cdot}10^4\ \text{mol}\ O_2$$

La cantidad de O_2 sobrante por hora es:

$$5{,}40{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2 \text{ (inicial)} - 3{,}75{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2 \text{ (consumido)} = 1{,}65{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2 \text{ (exceso)}$$

Las cantidades de producto formado por hora son:

$$3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{4 \text{ mol NO}}{4 \text{ mol } NH_3} = 3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol NO}$$

$$3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{6 \text{ mol } H_2O}{4 \text{ mol } NH_3} = 4{,}50{\cdot}10^4 \text{ mol } H_2O$$

El número total de moles de gas por hora en la corriente de salida es:

$$(1{,}65{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2) + (2{,}16{\cdot}10^5 \text{ mol } N_2) + (3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol NO}) + (4{,}50{\cdot}10^4 \text{ mol } H_2O) = 3{,}08{\cdot}10^5 \text{ mol}$$

La composición molar y volumétrica de la corriente de salida es:

$$\frac{1{,}65{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2}{3{,}08{\cdot}10^5 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 5{,}36 \text{ \% } O_2 \qquad \frac{2{,}16{\cdot}10^5 \text{ mol } N_2}{3{,}08{\cdot}10^5 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 70{,}1 \text{ \% } N_2$$

$$\frac{3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol NO}}{3{,}08{\cdot}10^5 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 9{,}74 \text{ \% NO} \qquad \frac{4{,}50{\cdot}10^4 \text{ mol } H_2O}{3{,}08{\cdot}10^5 \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 14{,}6 \text{ \% } H_2O$$

La masa por hora de cada gas en la corriente de salida es:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}65{\cdot}10^4 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{32{,}0 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } O_2}{10^3 \text{ g } O_2} &= 528 \text{ kg } O_2 \\ 2{,}16{\cdot}10^5 \text{ mol } N_2 \cdot \frac{28{,}0 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} \cdot \frac{1 \text{ kg } N_2}{10^3 \text{ g } N_2} &= 6{,}05 \cdot 10^3 \text{ kg } N_2 \\ 3{,}00{\cdot}10^4 \text{ mol NO} \cdot \frac{30{,}0 \text{ g NO}}{1 \text{ mol NO}} \cdot \frac{1 \text{ kg NO}}{10^3 \text{ g NO}} &= 900 \text{ kg NO} \\ 4{,}50{\cdot}10^4 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2O}{10^3 \text{ g } H_2O} &= 810 \text{ kg } H_2O \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad m_{\text{total}} = 8{,}29{\cdot}10^3 \text{ kg}$$

La composición en masa de la corriente gaseosa de salida es:

$$\frac{528 \text{ kg } O_2}{8{,}29{\cdot}10^3 \text{ kg mezcla}} \cdot 100 = 6{,}37 \text{ \% } O_2 \qquad \frac{6{,}05{\cdot}10^3 \text{ kg } N_2}{8{,}29{\cdot}10^3 \text{ kg mezcla}} \cdot 100 = 73{,}0 \text{ \% } N_2$$

$$\frac{900 \text{ kg NO}}{8{,}29{\cdot}10^3 \text{ kg mezcla}} \cdot 100 = 10{,}9 \text{ \% NO} \qquad \frac{810 \text{ kg } H_2O/h}{8{,}29{\cdot}10^3 \text{ kg mezcla}} \cdot 100 = 9{,}77 \text{ \% } H_2O$$

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 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 0,10 mol L^{-1} a 20 °C, mostrando un comportamiento ácido (ácido sulfhídrico).
Calcule 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 $K_{a_1} = 9{,}6\cdot10^{-8}$; $K_{a_2} = 1{,}3\cdot10^{-14}$).

En el caso del H_2S se pueden escribir los siguientes equilibrios:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Las respectivas constantes de acidez son:

$$K_{a_1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} \qquad K_{a_2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

La tabla de concentraciones para el primer equilibrio es:

	H_2S	HS^-	H_3O^+
$c_{inicial}$	0,10	—	—
$c_{transformado}$	x	—	—
$c_{formado}$	—	x	x
$c_{equilibrio}$	0,10 – x	x	x

Consideraciones para realizar simplificaciones:

- Como $K_{a_1} >> K_{a_2}$ se puede considerar que prácticamente, todos los H_3O^+ se forman en la primera ionización, por tanto, $x \approx [H_3O^+] \approx [HS^-]$.
- Como H_2S es un ácido débil, $[H_2S]_0 >> [H_3O^+]$.

Sustituyendo estas aproximaciones en la expresión de la constante K_{a_1} se obtiene el valor de $[H_3O^+]$:

$$9{,}6\cdot10^{-8} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10 - [H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = 9{,}9\cdot10^{-5}\ M$$

El valor del pH de la disolución es:

$$pH = -\log(9{,}9\cdot10^{-5}) = 4{,}0$$

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^{-1}.
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 iodo en medio ácido (tamponado a pH 5,5 con HAc/NaAc) y posterior valoración del exceso de iodo con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$ que se oxida a tetrationato, $S_4O_6^{2-}$) utilizando almidón como indicador.
a) Escriba y ajuste todas las reacciones que tienen lugar en el método de determinación indicado.

▪ El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción entre el ácido sulfhídrico y el yodo es:

$H_2S + I_2 \rightarrow S + I^-$

reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$

oxidación: $S^{2-} \rightarrow S + 2\ e^-$

global: $S^{2-} + I_2 \rightarrow S + 2\ I^-$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ H^+$):

$H_2S(aq) + I_2(s) \rightarrow S(s) + 2\ HI(aq)$

▪ El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción entre el tiosulfato de sodio y el yodo es:

$Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$

reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$

oxidación: $2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

global: $2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$

Añadiendo los iones que faltan ($4\ Na^+$):

$2\ Na_2S_2O_3(aq) + I_2(s) \rightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\ NaI(aq)$

b) Calcule 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 20,0 mL de disolución de I_2 0,0150 M, se agita un momento y se añaden 5 gotas de disolución de almidón al 0,5 % y; a continuación, la disolución se valora con tiosulfato de sodio 0,0200 M hasta la desaparición del color azul, consumiéndose 17,8 mL.

La cantidad de I_2 añadido al agua residual y que reacciona con H_2S y con $Na_2S_2O_3$ es:

$$20{,}0\ \text{mL}\ I_2\ 0{,}0150\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0150\ \text{mmol}\ I_2}{1\ \text{mL}\ I_2\ 0{,}0150\ \text{M}} = 0{,}300\ \text{mmol}\ I_2$$

▪ I_2 que se consume con $Na_2S_2O_3$:

$$17{,}8\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}0200\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0200\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3}{1\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}0200\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ I_2}{2\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3} = 0{,}178\ \text{mmol}\ I_2$$

▪ I_2 que se consume con H_2S:

$$0{,}300\ \text{mmol}\ I_2\ \text{(total)} - 0{,}178\ \text{mmol}\ I_2\ \text{(consumido)} = 0{,}122\ \text{mmol}\ I_2\ \text{(sin reaccionar)}$$

$$0{,}122\ \text{mmol}\ I_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2S}{1\ \text{mol}\ I_2} = 0{,}122\ \text{mmol}\ H_2S$$

La concentración molar de H_2S en el agua residual es:

$$\frac{0{,}122\ \text{mmol}\ H_2S\ \text{(sin reaccionar)}}{200\ \text{mL disolución}} = 6{,}10{\cdot}10^{-4}\ \text{M}$$

c) Indique 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^{-1} es:

$$\frac{6{,}10{\cdot}10^{-4}\ \text{mmol}\ H_2S}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ S^{2-}}{1\ \text{mmol}\ H_2S} \cdot \frac{32{,}1\ \text{mg}\ S^{2-}}{1\ \text{mmol}\ S^{2-}} = 19{,}6\ \text{mg}\ L^{-1}$$

Como este valor es superior a 10 mg L^{-1} 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 redisolver uno de ellos en medio ácido.
¿Es posible la separación directa de Co(II) y Mn(II), ambos con concentración 0,010 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) $K_s = 4{,}6{\cdot}10^{-21}$; sulfuro de manganeso(II) $K_s = 9{,}7{\cdot}10^{-14}$).

De las respectivas constantes de acidez del H_2S se puede despejar $[HS^-]$:

$$K_{a_1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} \quad \rightarrow \quad [HS^-] = K_{a_1}\frac{[H_2S]}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} \quad \rightarrow \quad [HS^-] = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{K_{a_2}}$$

Igualando ambos valores se obtiene:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}\,[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Para una disolución tamponada a pH = 4,74 el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4{,}74} = 1{,}8{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La concentración de iones S^{2-} en la disolución tamponada es:

$$[S^{2-}] = \frac{(9{,}6{\cdot}10^{-8}) \cdot (1{,}3{\cdot}10^{-14}) \cdot 0{,}10}{(1{,}8{\cdot}10^{-5})^2} = 3{,}8{\cdot}10^{-13}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Los equilibrios de disolución correspondientes a CoS(s) y MnS(s) son, respectivamente:

$$CoS(s) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + Co^{2+}(aq) \qquad MnS(s) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + Mn^{2+}(aq)$$

y las expresiones de las respectivas constantes producto de solubilidad son, respectivamente:

$$K_s = [S^{2-}]\,[Co^{2+}] = 4{,}6\cdot10^{-21} \qquad K_s = [S^{2-}]\,[Mn^{2+}] = 9{,}7\cdot10^{-14}$$

Para que se forme precipitado de estas sustancias es preciso que el producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad, K_s.

▪ <u>En el caso del CoS</u>

$$[S^{2-}]\,[Co^{2+}] = (3{,}8\cdot10^{-13})\cdot(0{,}010) = 3{,}8\cdot10^{-15}$$

Como el producto iónico es mayor que K_s ($4{,}6\cdot10^{-21}$), sí se forma precipitado de CoS.

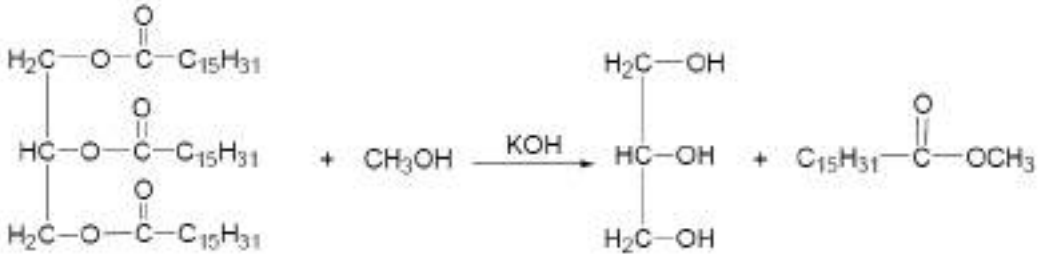
▪ <u>En el caso del MnS</u>

$$[S^{2-}]\,[Mn^{2+}] = (3{,}8\cdot10^{-13})\cdot(0{,}010) = 3{,}8\cdot10^{-15}$$

Como el producto iónico es menor que K_s ($9{,}7\cdot10^{-14}$), no se forma precipitado de MnS.

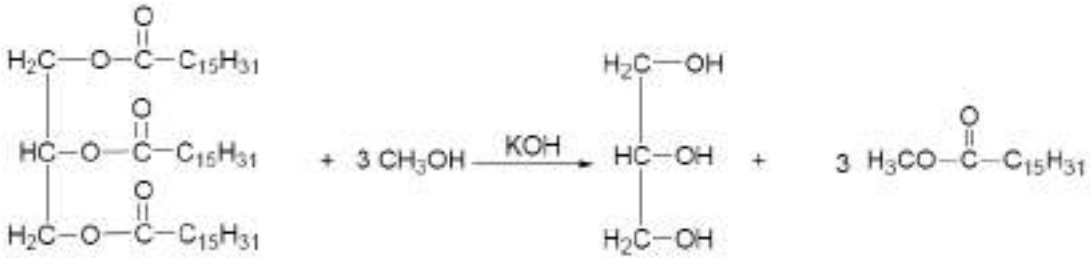
Sí que es posible separar los iones Co^{2+} y Mn^{2+} con una disolución saturada de H_2S tamponada a un pH de 4,74.

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 esteres 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 de potasio.



1. Ajuste la reacción anterior y calcule la masa de biodiésel que se obtendrá a partir de 1.250 kg de grasa.

La ecuación química ajustada correspondiente a la formación de biodiésel es:

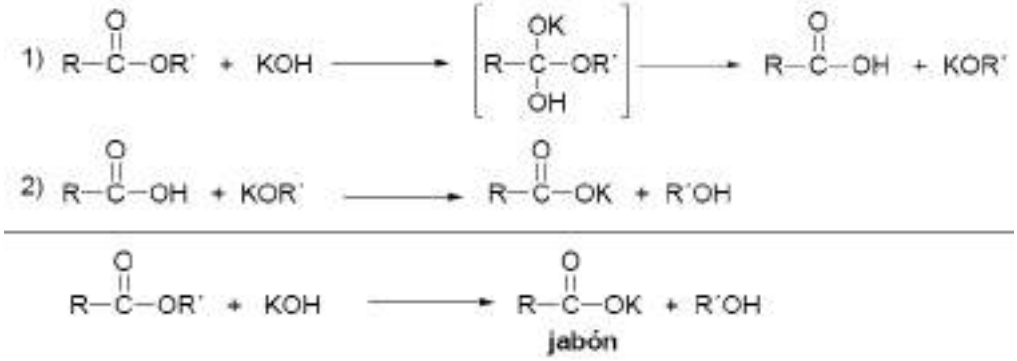


Relacionando la grasa con el biodiésel (BD):

$$1.250\ \text{kg grasa} \cdot \frac{10^3\ \text{g grasa}}{1\ \text{kg grasa}} \cdot \frac{1\ \text{mol grasa}}{806{,}0\ \text{g grasa}} \cdot \frac{3\ \text{mol BD}}{1\ \text{mol grasa}} \cdot \frac{270{,}0\ \text{g BD}}{1\ \text{mol BD}} \cdot \frac{1\ \text{kg BD}}{10^3\ \text{g BD}} = 1.256\ \text{kg BD}$$

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?

Cuando se hace reaccionar un éster con una base fuerte, como KOH o NaOH, la sustancia que se obtiene es un jabón y las ecuaciones químicas correspondientes a su obtención son:



3. La preparación del biodiésel se puede llevar a cabo por reacción con metanol en presencia de cantidades catalíticas de metóxido de sodio, $NaCH_3O$. Este 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. Escriba la reacción ajustada de este proceso y calcule 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^{-1}).

La ecuación química correspondiente a la reacción entre CH_3OH y Na es:

reducción: $2\ H^+ + 2\ CH_3O^- + 2\ e^- \rightarrow 2\ CH_3O^- + H_2$

oxidación: $2\ (Na \rightarrow Na^+ + e^-)$

global: $2\ CH_3OH(l) + 2\ Na(s) \rightarrow 2\ NaCH_3O(l) + H_2(g)$

Como existen cantidades de ambos reactivos, CH_3OH y Na, previamente es necesario determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. Las cantidades iniciales de ambas sustancias son:

$$\left.\begin{array}{r} 50\ g\ Na \cdot \dfrac{1\ mol\ Na}{23{,}0\ g\ Na} = 2{,}2\ mol\ Na \\ 300\ mL\ CH_3OH \cdot \dfrac{0{,}79\ g\ CH_3OH}{1\ mL\ CH_3OH} \cdot \dfrac{1\ mol\ CH_3OH}{32{,}0\ g\ CH_3OH} = 7{,}4\ mol\ CH_3OH \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{7{,}4\ mol\ CH_3OH}{2{,}2\ mol\ Na} = 3{,}4$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo 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:

$$2{,}2\ mol\ Na \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{2\ mol\ Na} = 1{,}1\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de gas desprendido es:

$$V = \frac{(1{,}1\ mol\ H_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 25\ L\ H_2$$

PROBLEMAS de la XXII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Ávila, 17-19 abril 2009)

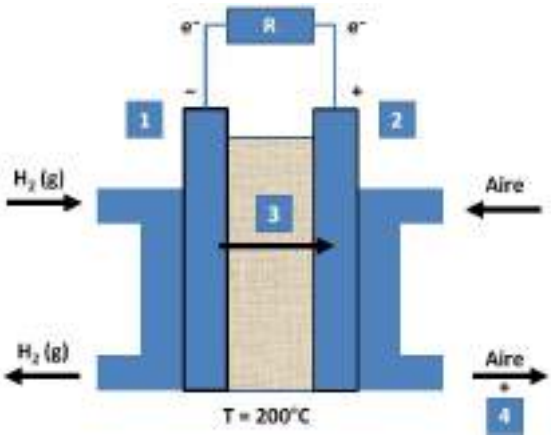
52. El uso de hidrógeno como combustible para los coches esta fuertemente promovido por los gobiernos de diferentes países y por la Unión Europea. Este tipo de combustible evita la generación de dióxido de carbono por parte de los coches y por ello es motivo de estudio en muchos grupos de investigación. 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 se propone en este problema la temperatura es constante e igual a 200 °C.

1. Indique cuál es el ánodo y cuál 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 cuál es el producto que se forma en la salida de la corriente del aire.

Nota: conteste según la numeración de la figura.



2. Ajuste la semirreacción química que tiene lugar en el ánodo y la semirreacción química que tiene lugar en el cátodo. Indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata. Escriba la reacción global ajustada y calcule el potencial redox de dicha reacción.

Nota: indique el estado de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción.

(Datos. Los potenciales estándar de reducción de los pares redox son: $E°\ (O_2|H_2O) = +1{,}23$ V; $E°\ (H^+|H_2) = 0{,}00$ V. Suponga que no varían con la temperatura).

El ánodo (1) es siempre el electrodo en el que tiene lugar la oxidación:

$$2\ [H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^-]$$

y el cátodo (2) es siempre el electrodo en el que tiene lugar la reducción:

$$O_2(g) + 4\ e^- \rightarrow 2\ O^{2-}(aq)$$

La reacción global que tiene lugar en la pila es:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)$$

Junto con el aire que queda sin reaccionar sale el producto de la reacción (4) $H_2O(g)$.

Los electrones circulan 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 en condiciones estándar se calcula mediante la expresión:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo}$$

Para esta pila es:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{O_2\,|\,H_2O} - E^{o}_{H^+\,|\,H_2} = (1{,}23\text{ V}) - (0{,}00\text{ V}) = +1{,}23\text{ V}$$

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 está limitado por el cociente $\Delta G°/\Delta H°$.

3. Calcule el rendimiento teórico de la pila de combustible a 200 °C. Exprese dicho resultado en tanto por ciento.

(Datos. Entalpía estándar de formación del agua líquida a 25 °C = –284,67 kJ mol^{-1}; calor latente de vaporización del agua = 540,67 kcal kg^{-1} = 40,68 kJ mol^{-1}).

La variación de energía de Gibbs, $\Delta G°$, se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

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) cuyo valor es:

$$F = (1{,}602\cdot10^{-19}\text{ C})\cdot(6{,}022\cdot10^{23}\text{ mol}^{-1}) = 9{,}647\cdot10^{4}\text{ C mol}^{-1}$$

Si se intercambian 4 mol de electrones para obtener 2 mol de agua, para un mol será la mitad:

$$\Delta G° = -2\cdot(9{,}647\cdot10^{4}\text{ C mol}^{-1})\cdot(1{,}23\text{ V})\cdot\frac{1\text{ kJ}}{10^{3}\text{ J}} = -237{,}3\text{ kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840) se puede calcular la variación de entalpía de la reacción, $\Delta H°$:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -284{,}67\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = 40{,}68\text{ kJ mol}^{-1}$$

Sumando ambas ecuaciones termoquímicas se obtiene:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = -244{,}0\text{ kJ mol}^{-1}$$

Según el enunciado del problema, el rendimiento de la pila, η, se calcula mediante la expresión:

$$\eta = \frac{\Delta G°}{\Delta H°} = \frac{-237{,}3\text{ kJ mol}^{-1}}{-244{,}0\text{ kJ mol}^{-1}}\cdot 100 = 97{,}27\ \%$$

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 $\Delta G°$ multiplicado por el rendimiento en tanto por uno. Los volúmenes de los gases están medidos en condiciones normales.

(Dato. Composición aproximada del aire: 78,0 % N_2, 21,0 % O_2 y 1,0 % Ar).

Al existir cantidades de ambos reactivos es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada reactivo es:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{1\text{ atm}\cdot 200\text{ L H}_2}{(0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot 273{,}15\text{ K}} = 8{,}93\text{ mol H}_2 \\ n &= \frac{1\text{ atm}\cdot 400\text{ L aire}\cdot\frac{21{,}0\text{ L O}_2}{100\text{ L aire}}}{(0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot 273{,}15\text{ K}} = 3{,}75\text{ mol O}_2 \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{8{,}93\text{ mol H}_2}{3{,}75\text{ mol O}_2} = 2{,}38$$

Como la relación molar es mayor que 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:

$$3{,}75\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{0{,}5\ \text{mol}\ O_2} = 7{,}50\ \text{mol}\ H_2O$$

La energía de Gibbs, $\Delta G°$, permite calcular el trabajo útil obtenido en una reacción química. Suponiendo un rendimiento del 50 %:

$$7{,}50\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-237{,}3\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{50\ \text{kJ (real)}}{100\ \text{kJ (teórico)}} = -890\ \text{kJ}$$

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 (°C)	150	350	550	750
k (mmol L^{-1} h^{-1})	$3{,}18\cdot10^{-10}$	$1{,}15\cdot10^{-5}$	$2{,}52\cdot10^{-3}$	$6{,}76\cdot10^{-2}$

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.

A partir de las constantes a diferentes temperaturas y usando la ecuación de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\ (-E_A/RT)$$

tomando logaritmos neperianos se obtiene la expresión linealizada:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

Al representar $\ln k$ vs 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:

$$3{,}18\cdot10^{-10}\ \frac{\text{mmol}}{\text{L h}} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{10^3\ \text{mmol}} \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 3{,}18\cdot10^{-10}\ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\ \text{h}}$$

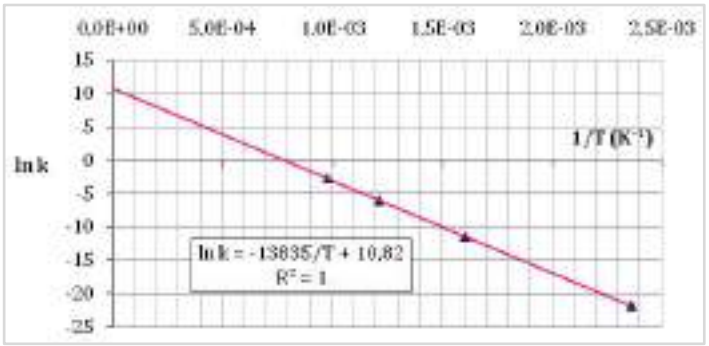
Se prepara la siguiente tabla de datos:

T (K)	k (mol m^{-3} h^{-1})	$1/T$ (K^{-1})	$\ln k$
423,15	$3{,}18\cdot10^{-10}$	$2{,}36\cdot10^{-3}$	−21,9
623,15	$1{,}15\cdot10^{-5}$	$1{,}60\cdot10^{-3}$	−11,4
823,15	$2{,}52\cdot10^{-3}$	$1{,}21\cdot10^{-3}$	−5,98
1.023,15	$6{,}76\cdot10^{-2}$	$9{,}77\cdot10^{-4}$	−2,69

En la gráfica que se obtiene es la pendiente de la recta es −13.835 K, y a partir de la misma se obtiene el valor de la energía de activación:

$$E_A = (13.835\ \text{K}) \cdot (8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) =$$

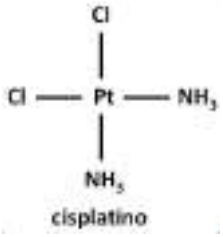
$$= 115\ \text{kJ mol}^{-1}$$



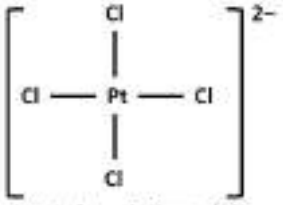
La ordenada en el origen es 10,82 de la cual se obtiene el valor del factor de frecuencia, k_0:

$$k_0 = \exp\ (10{,}82) = 5{,}001\cdot10^4\ \text{mol m}^3\ \text{h}^{-1}$$

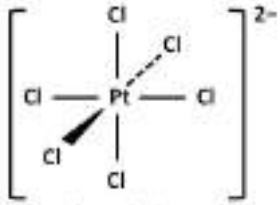
53. El complejo conocido como cisplatino es un potente anticancerígeno, y es el componente principal de la quimioterapia empleada en el tratamiento de varios tipos de cáncer, incluyendo algunos sarcomas y carcinomas muy agresivos. Actúa insertándose en medio del DNA celular e induciendo la apoptosis 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.



cisplatino



tetracloroplatinato (II)



hexacloroplatinato (IV)

El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

<u>Primera etapa</u>: 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.

$$\mathbf{Pt + HNO_3 + HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + \uparrow NO_2 + H_2O} \qquad \textbf{(reacción 1)}$$

El NO_2 resultante sufre una reacción de dimerización para dar N_2O_4. Para el equilibrio:

$$\mathbf{N_2O_4 \leftrightarrows 2\ NO_2} \qquad \textbf{(reacción 2)}$$

se han medido los valores de $\Delta H° = 57{,}20$ kJ mol^{-1} y $\Delta S° = 175{,}7$ J K^{-1} mol^{-1}.

<u>Segunda etapa</u>: 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:

$$\mathbf{[PtCl_6]^{2-} + 2\ e^- \rightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2\ Cl^-} \qquad \mathbf{E° = +0{,}726\ V}$$

$$\mathbf{N_2 + 5\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow N_2H_5^+} \qquad \mathbf{E° = -0{,}230\ V}$$

$$\mathbf{2\ K_2[PtCl_6] + N_2H_4 \rightarrow 2\ K_2[PtCl_4] + N_2 + 4\ HCl} \qquad \textbf{(reacción 3)}$$

<u>Tercera etapa</u>: Sustitución parcial de los cloruros del tetracloroplatinato(II) de potasio por amoniaco, para dar cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ 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.

$$\mathbf{K_2[PtCl_4] + 2\ NH_3\ (aq) \rightarrow cis\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] + 2\ KCl} \qquad \textbf{(reacción 4)}$$

$$\mathbf{cis\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] \rightarrow trans\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2]} \qquad \textbf{(reacción 5)}$$

Conteste las siguientes preguntas:

1. Ajuste la reacción 1.

La ecuación iónica es:

$$Pt + H^+\ NO_3^- + H^+\ Cl^- \rightarrow 2\ H^+\ PtCl_6^{2-} + NO_2 + H_2O$$

Las semirreacciones son:

reducción: $4\ (NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O)$

oxidación: $Pt + 6\ Cl^- \rightarrow PtCl_6^{2-} + 4\ e^-$

La reacción iónica ajustada es:

$$Pt + 6\ Cl^- + 4\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightarrow PtCl_6^{2-} + 4\ NO_2 + 4\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan en ambos miembros ($2\ H^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$Pt + 6\ HCl + 4\ HNO_3 \rightarrow H_2[PtCl_6] + 4\ NO_2 + 4\ H_2O$$

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 NO_2 si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2?

Relacionando Pt y NO_2:

$$10{,}0\ \text{g Pt} \cdot \frac{1\ \text{mol Pt}}{195{,}1\ \text{g Pt}} \cdot \frac{4\ \text{mol NO}_2}{1\ \text{mol Pt}} = 0{,}205\ \text{mol NO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}205\ \text{mol NO}_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 5{,}01\ \text{L NO}_2$$

3. ¿Qué volumen de gas se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2?

Para trabajar con la reacción 2, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, es necesario determinar previamente el valor de su constante de equilibrio. Cuando un sistema está en equilibrio, se cumple que $\Delta G = 0$, por lo tanto:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta H°$ y $\Delta S°$ viene dada por la siguiente expresión:

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

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r} \Delta G° = -RT \ln K_p \\ \Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \ln K_p = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

El valor de la constante K_p es:

$$\ln K_p = \frac{-57{,}20\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} + \frac{175{,}7\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = -1{,}942$$

Se obtiene, $K_p = 0{,}1433$.

La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	—	0,205
$n_{\text{transformado}}$	—	$2\,x$
n_{formado}	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$0{,}205 - 2\,x$
n_{total}	$x + (0{,}205 - 2\,x) = (0{,}205 - x)$	

La expresión de la constante de equilibrio 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 (1801), en el equilibrio:

$$p_{N_2O_4} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{x}{0{,}205 - x} = \frac{x}{0{,}205 - x}\ \text{atm}$$

$$p_{NO_2} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}205 - 2x}{0{,}205 - x} = \frac{0{,}205 - 2x}{0{,}205 - x}\ \text{atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene que el número de moles transformados es:

$$0{,}1433 = \frac{\left(\frac{0{,}205 - 2x}{0{,}205 - x}\right)^2}{\frac{x}{0{,}205 - x}} \qquad \rightarrow \qquad x = 8{,}35{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (0{,}205 - 8{,}35{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}122\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por los gases en el equilibrio es:

$$V = \frac{(0{,}122\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 2{,}98\ \text{L gas}$$

4. Calcule el potencial normal de la reacción 3.

La reacción 3 se obtiene a partir de las siguientes semirreacciones:

reducción: $2\ (\text{PtCl}_6^{2-} + 2\ \text{e}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\ \text{Cl}^-)$ $\qquad E° = +0{,}726\ \text{V}$

oxidación: $\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2 + 5\ \text{H}^+ + 4\ \text{e}^-$ $\qquad E° = +0{,}230\ \text{V}$

global: $2\ \text{PtCl}_6^{2-} + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\ \text{Cl}^- + \text{N}_2 + 5\ \text{H}^+$ $\qquad E° = 0{,}956\ \text{V}$

Teniendo en cuenta que N_2H_5^+ es el ácido conjugado de N_2H_4:

$$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$$

Sumando estas dos últimas ecuaciones y añadiendo los iones que faltan ($4\ \text{K}^+$) se obtiene:

$$2\ \text{K}_2[\text{PtCl}_6] + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\ \text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2 + 4\ \text{HCl} \qquad E° = 0{,}956\ \text{V}$$

5. Supuesta para la reacción 5 una constante de velocidad de $1{,}0{\cdot}10^{-8}\ \text{s}^{-1}$. ¿Cuál será la vida media del isómero cis en disolución?

En una reacción de primer orden la relación entre la constante de velocidad, k, y la vida media, $t_{½}$, viene dada por la expresión:

$$\ln 2 = k\ t_{½} \qquad \rightarrow \qquad t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$$

El valor de la vida media es:

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{1{,}0{\cdot}10^{-8}\ \text{s}^{-1}} = 6{,}9{\cdot}10^{7}\ \text{s}$$

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 3,0; ¿estará este vinagre dentro de la norma? (Datos. Fórmula del ácido acético: CH_3COOH; constante de disociación del ácido acético, $K_a = 1{,}78\cdot10^{-5}$).

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene pH = 3,0; es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1{,}0\cdot10^{-3}\ M$$

El ácido acético es un ácido débil que se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH_3COOH cuyo valor se puede obtener a partir de la expresión de la constante de equilibrio:

$$1{,}78\cdot10^{-5} = \frac{(1{,}0\cdot10^{-3})^2}{c - (1{,}0\cdot10^{-3})} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}055\ M$$

La concentración de la disolución expresada en g/100 mL es:

$$100\ mL\ vinagre \cdot \frac{0{,}055\ mol\ CH_3COOH}{1\ L\ vinagre} \cdot \frac{60\ g\ CH_3COOH}{1\ mol\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ L\ vinagre}{10^3\ mL\ vinagre} = 0{,}33\ \frac{g\ CH_3COOH}{100\ mL\ vinagre}$$

El vinagre analizado contiene menos de 6 g/100 mL, por tanto, no cumple la norma de calidad.

2. ¿Cómo prepararía 100 mL de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético?

(Datos. Riqueza del ácido acético comercial (glacial): 100 %; densidad del ácido acético: 1,049 g cm^{-3}).

Teniendo en cuenta que 100 mL de la disolución anterior contienen 0,33 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:

$$0{,}33\ g\ CH_3COOH\ glacial \cdot \frac{1\ cm^3\ CH_3COOH\ glacial}{1{,}049\ g\ CH_3COOH\ glacial} = 0{,}31\ cm^3\ CH_3COOH\ glacial$$

El procedimiento experimental para preparar la disolución es:

- pesar 0,33 g o medir 0,31 cm^3 de CH_3COOH glacial e introducirlos en un matraz aforado de 100 mL
- añadir H_2O destilada hasta casi el aforo del matraz y agitar la mezcla
- enrasar a 100 mL con ayuda de un cuentagotas.

3. Se toma una disolución de NaOH 0,010 M para valorar la disolución de acético preparado anteriormente. Si se parte de 10 mL de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH se necesitaría para neutralizar el ácido?

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización del CH_3COOH con NaOH es:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de CH_3COOH a neutralizar es:

$$10\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}055\ \text{M}\frac{0{,}055\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}055\ \text{M}} = 0{,}55\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

Relacionando CH_3COOH con la disolución de NaOH:

$$0{,}55\ \text{mmol}\ CH_3COOH \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH 0,010 M}}{0{,}010\ \text{mmol NaOH}} = 55\ \text{mL NaOH 0,010 M}$$

55. El sulfato de hierro(II) heptahidrato, también llamado vitriolo verde, es la materia prima para la obtención, en el laboratorio, de sales dobles como la denominada alumbre de hierro, $NH_4Fe(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$.
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 $\Delta G°$ para dicha reacción.
(Datos. $E°$ (V): $Fe^{2+}|Fe = -0{,}440$; $H^+|H_2O = +1{,}23$).

La ecuación química correspondiente a la formación del sulfato de hierro(II) es:

$$H_2SO_4(aq) + Fe(s) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g)$$

Las semirreacciones correspondientes son:

reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E° = 0{,}000$ V

oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\quad E° = +0{,}440$ V

global: $2\ H^+(aq) + Fe(s) \rightarrow H_2(g) + Fe^{2+}$ $\quad E° = 0{,}440$ V

Añadiendo los iones que faltan (SO_4^{2-}) la ecuación global ajustada es:

$$H_2SO_4(aq) + Fe(s) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g) \qquad E° = 0{,}440\ V$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción en la que se tiene que $E° > 0$ es espontánea.

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}440\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -84{,}9\ kJ\ mol^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E° > 0$ y de $\Delta G° < 0$.

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.

El gas desprendido en la reacción es el hidrógeno, $H_2(g)$, 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:

$$10{,}0\ g\ Fe\ 93\ \% \cdot \frac{93\ g\ Fe}{100\ g\ Fe\ 93\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ Fe}{55{,}85\ g\ Fe} \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Fe} = 0{,}167\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}167\ mol\ H_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ K}{700\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 4{,}43\ L\ H_2$$

c) Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 95,0 % y densidad 1,84 g cm^{-3} que hay que tomar y como se debe proceder, para preparar la cantidad de ácido sulfúrico del 20,0 % y densidad 1,15 g cm^{-3} necesaria para reaccionar estequiométricamente con el hierro del apartado b.

Relacionando Fe y H_2SO_4:

$$10{,}0\ g\ Fe\ 93\ \% \cdot \frac{93\ g\ Fe}{100\ g\ Fe\ 93\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ Fe}{55{,}85\ g\ Fe} \cdot \frac{1\ mol\ H_2SO_4}{1\ mol\ Fe} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} = 16{,}4\ g\ H_2SO_4$$

Como el H_2SO_4 que reacciona con el Fe es una disolución del 20,0 % y densidad 1,15 g cm^{-3}, la cantidad de esta disolución que se necesita es:

$$16{,}4\ g\ H_2SO_4 \cdot \frac{100\ g\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \%}{20{,}0\ g\ H_2SO_4} = 82{,}0\ g\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \%$$

$$82{,}0\ g\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \% \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \%}{1{,}15\ g\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \%} = 71{,}3\ cm^3\ H_2SO_4\ 20{,}0\ \%$$

Si esta disolución se prepara a partir de H_2SO_4 comercial de riqueza 95,0 % y densidad 1,84 g cm^{-3}, la cantidad de esta disolución que se necesita es:

$$16{,}4\ g\ H_2SO_4 \cdot \frac{100\ g\ H_2SO_4\ 95\ \%}{95\ g\ H_2SO_4} = 17{,}3\ g\ H_2SO_4\ 95{,}0\ \%$$

El volumen correspondiente es:

$$17{,}3\ g\ H_2SO_4\ 95{,}0\ \% \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 95{,}0\ \%}{1{,}84\ g\ H_2SO_4\ 95{,}0\ \%} = 9{,}40\ cm^3\ H_2SO_4\ 95{,}0\ \%$$

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 17,3 g de H_2SO_4 del 95 % (9,4 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 se desprende una gran cantidad de calor que eleva considerablemente la temperatura de la disolución.
- añadir el H_2O que falta hasta completar los 82,0 g de disolución de riqueza 20,0 % y agitar la mezcla.

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.
(Datos. $E°$ (V): $Fe^{3+}|Fe^{2+} = +0{,}770$; $O_2|H_2O = +1{,}23$).

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:

reducción: $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)$ $\quad E° = +1{,}23$ V

oxidación: $4\ (Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-)$ $\quad E° = -0{,}770$ V

global: $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + 4\ Fe^{3+}(aq)$ $\quad E° = 0{,}460$ V

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -4 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}460\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -178\ kJ\ mol^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E° > 0$ y de $\Delta G° < 0$.

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.
(Datos. $E°$ (V): $Fe^{3+}|Fe^{2+} = +0{,}770$; $Fe^{2+}|Fe = -0{,}440$).

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):

reducción: $2\ [Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)]$ $E° = +0{,}770$ V

oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $E° = +0{,}440$ V

global: $Fe(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow 3\ Fe^{2+}(aq)$ $E° = 1{,}21$ V

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (1{,}21\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -233\ kJ\ mol^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E° > 0$ y de $\Delta G° < 0$.

f) La eliminación lenta del disolvente conduce a la cristalización de la sal sulfato de hierro(II) heptahidrato. Calcule la masa teórica de sal hidratada que se podría obtener a partir de la cantidad de hierro del apartado b.

Relacionando Fe y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:

$$10{,}0\ g\ Fe\ 93\ \% \cdot \frac{93\ g\ Fe}{100\ g\ Fe\ 93\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ Fe}{55{,}85\ g\ Fe} \cdot \frac{1\ mol\ FeSO_4}{1\ mol\ Fe} = 0{,}167\ mol\ FeSO_4$$

Como se trata de una sustancia hidratada:

$$0{,}167\ mol\ FeSO_4 \cdot \frac{1\ mol\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1\ mol\ FeSO_4} \cdot \frac{277{,}9\ g\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1\ mol\ FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 46{,}4\ g\ FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

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.
(Datos. $E°$ (V): $(Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}770$; $(NO_3^-|NO_2) = +0{,}800$).

Las semirreacciones que tienen lugar en este nuevo proceso son la oxidación del Fe^{2+} (verde) a Fe^{3+} (amarillo) por acción del HNO_3 que se reduce a $NO_2(g)$:

reducción: $NO_3^-(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O(l)$ $E° = +0{,}800$ V

oxidación: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$ $E° = -0{,}770$ V

global: $NO_3^-(aq) + 2\ H^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow NO_2(g) + Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$ $E° = 0{,}030$ V

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}030\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -2{,}89\ kJ\ mol^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de $E° > 0$ y de $\Delta G° < 0$.

b) Escriba la reacción de obtención del alumbre de hierro a partir del sulfato de hierro(III) y de sulfato de amonio.

$$Fe_2(SO_4)_3(aq) + (NH_4)_2SO_4(aq) + 12\ H_2O(l) \rightarrow 2\ FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O(s)$$

c) Si el rendimiento de la cristalización del producto final es del 75 %, determine la masa de alumbre de hierro que se obtendría.

Partiendo de la cantidad de $FeSO_4$ del apartado f), la cantidad de alumbre de hierro, $FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$, que se obtiene es:

$$0{,}167\ \text{mol}\ FeSO_4 \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{1\ \text{mol}\ FeSO_4} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O}{1\ \text{mol Fe}} = 0{,}167\ \text{mol}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$$

$$0{,}167\ \text{mol}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O \cdot \frac{482{,}0\ \text{g}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O}{1\ \text{mol}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O} = 80{,}5\ \text{g}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$$

Teniendo en cuenta un rendimiento del 75 %, la masa de alumbre obtenida es:

$$80{,}5\ \text{g}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O \cdot \frac{75\ \text{g (real)}}{100\ \text{g (teórico)}} = 60{,}4\ \text{g}\ FeNH_4(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$$

PROBLEMAS de la XXIII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Sevilla, 1-2 mayo 2010)

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 NO_x. Algunas de las reacciones en las que se producen óxidos de nitrógenos son las siguientes:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g)$$

$$NO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

Algunos de estos compuestos, principalmente el monóxido de nitrógeno, NO, y sobre todo el dióxido de nitrógeno, NO_2, 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.

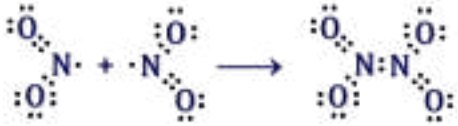
Las moléculas paramagnéticas de NO_2 en fase gas se asocian (dimerizan) para dar moléculas diamagnéticas de N_2O_4 según el equilibrio siguiente:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

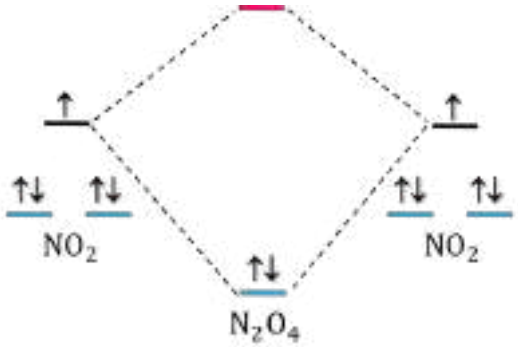
a) Teniendo en cuenta que la molécula de NO_2 tiene un electrón desapareado (es paramagnética) mientras que la molécula N_2O_4 no presenta electrones desapareados (es diamagnética), establezca las estructuras de Lewis usando el concepto de resonancia para representar los enlaces presentes en la molécula NO_2. Ilustre, mediante diagramas de orbitales atómicos y moleculares, cómo dos moléculas de $NO_2(g)$ se combinan para generar una molécula de $N_2O_4(g)$.

La molécula de NO_2 tiene un número impar de electrones, $(5 + 2 \cdot 6 = 17)$, lo que explica su color intenso y su fácil dimerización. Las estructuras de Lewis de las moléculas de NO_2 y N_2O_4 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 N_2O_4:



b) A 298 K, el valor de $\Delta G°$ de formación para el $N_2O_4(g)$ es de 98,28 kJ mol^{-1}, mientras que para el $NO_2(g)$ es 51,84 kJ 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.

Para calcular la fracción de $N_2O_4(g)$ descompuesto es necesario determinar previamente los valores de la energía de Gibbs y la constante de equilibrio de la reacción.

La variación de energía de Gibbs de la reacción puede calcularse a partir de las energías de Gibbs de formación de productos y reactivos.

$$\Delta G° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f G°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta G° = 2\, \Delta_f G°(NO_2) - \Delta_f G°(N_2O_4) =$$

$$= \left(2 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{51{,}84 \text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) - \left(1 \text{ mol } N_2O_4 \cdot \frac{98{,}28 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O_4}\right) = 5{,}400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como en el equilibrio $\Delta G = 0$, la relación entre $\Delta G°$ y la constante K_p viene dada por la siguiente ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

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

$$K_p = \exp\left(-\frac{5{,}400 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}\right) = 0{,}1131$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	1,0	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1{,}0 - x$	$2x$
n_{total}	$(1{,}0 - x) + 2x = (1{,}0 + x)$	

La expresión de la constante de equilibrio 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 (1801), en el equilibrio:

$$p_{N_2O_4} = 1{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{1{,}0 - x}{1{,}0 + x} = \frac{1{,}0 - x}{1{,}0 + x} \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = 1{,}0 \text{ atm} \cdot \frac{2x}{1{,}0 + x} = \frac{2x}{1{,}0 + x} \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p queda como:

$$K_p = p \cdot \frac{4x^2}{1{,}0 - x^2}$$

El valor de x a la presión de 1,0 atm proporciona la fracción de N_2O_4 que se transforma:

$$0{,}1131 = \frac{\left(\frac{2x}{1{,}0+x}\right)^2}{\frac{1{,}0-x}{1{,}0+x}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}17 \text{ mol } N_2O_4$$

c) Si el valor de $\Delta H°$ para la reacción:

$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2\ NO_2(g)$ es 53,03 kJ mol^{-1}

¿Para qué valor de la temperatura la fracción descompuesta de $N_2O_4(g)$ sería doble del valor calculado en el apartado anterior b)?

Si la fracción de N_2O_4 descompuesta para la nueva temperatura es el doble del anterior, $x = 0{,}34$; supuesto constante el valor de la presión, 1,0 atm, el valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{4x^2}{1{,}0-x^2} = \frac{4 \cdot 0{,}34^2}{1{,}0-0{,}34^2} = 0{,}52$$

La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la nueva temperatura de equilibrio es:

$$\ln\left(\frac{0{,}52}{0{,}113}\right) = \frac{53{,}03 \text{ kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25+273{,}15) \text{ K}} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \rightarrow \qquad T_2 = 321 \text{ K}$$

d) La disociación de $N_2O_4(g)$ para dar $NO_2(g)$ es una reacción de primer orden con una constante específica de velocidad de $5{,}3\cdot10^4$ s^{-1} a 298 K, mientras que la reacción de asociación de $NO_2(g)$ para dar $N_2O_4(g)$ es de segundo orden con una constante de velocidad específica de $9{,}8\cdot10^6$ L mol^{-1} s^{-1} a 298 K. Calcule el valor de la constante K_c a 298 K para el equilibrio:

$2\ NO_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$

¿Cuál es el valor de la constante K_p para este mismo equilibrio a 298 K?

Las ecuaciones de velocidad correspondientes a la disociación del N_2O_4 y a la asociación del NO_2 son, respectivamente:

$$v_{disociación} = k_1\,[N_2O_4] \qquad\qquad v_{asociación} = k_2\,[NO_2]^2$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k_1\,[N_2O_4] = k_2\,[NO_2]^2$$

y se obtiene la constante K_c como la relación de las constantes de velocidad de ambas reacciones:

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{9{,}8\cdot10^6}{5{,}3\cdot10^4} = 1{,}9\cdot10^2$$

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

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

donde, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 2 = –1

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (1{,}9 \cdot 10^2) \cdot (0{,}08206 \cdot 298)^{-1} = 7{,}6$$

(Los apartados de este problema han sido propuestos, previamente, en O.Q.L. Sevilla 2008).

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 g mol^{-1} determine la fórmula empírica y la fórmula molecular de dicha sustancia y demuestre con ello que efectivamente es cocaína.

▪ El C se determina en forma de CO_2. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO_2 es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 6{,}294\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 0{,}281\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{0{,}281\ \text{mol CO}_2}{5{,}00\ \text{g droga}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{303{,}35\ \text{g droga}}{1\ \text{mol droga}} = 17\ \frac{\text{mol C}}{\text{mol droga}}$$

▪ El H se determina en forma de H_2O:

$$\frac{3{,}123\ \text{g H}_2\text{O}}{5{,}00\ \text{g droga}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{303{,}35\ \text{g droga}}{1\ \text{mol droga}} = 21\ \frac{\text{mol H}}{\text{mol droga}}$$

▪ El N se determina en forma de N_2. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de N_2 es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 0{,}185\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 8{,}26{\cdot}10^{-3}\ \text{mol N}_2$$

$$\frac{8{,}26{\cdot}10^{-3}\ \text{mol N}_2}{5{,}00\ \text{g droga}} \cdot \frac{2\ \text{mol N}}{1\ \text{mol N}_2} \cdot \frac{303{,}35\ \text{g droga}}{1\ \text{mol droga}} = 1\ \frac{\text{mol N}}{\text{mol droga}}$$

▪ El O se determina por diferencia.

$$\frac{303{,}35\ \text{g droga} - \left[17\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right] - \left[21\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right] - \left[1\ \text{mol N} \cdot \frac{14{,}0\ \text{g N}}{1\ \text{mol N}}\right]}{1\ \text{mol droga}} = \frac{64{,}35\ \text{g O}}{\text{mol droga}}$$

$$\frac{64{,}35\ \text{g O}}{\text{mol droga}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4\ \frac{\text{mol O}}{\text{mol droga}}$$

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 propuesta para la cocaína.

b) 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:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{22}NO_4^+ + OH^-$$

Calcule el pK_b de la cocaína.

La concentración de la disolución de cocaína es:

$$c = \frac{9{,}1\ \text{g}\ C_{17}H_{21}NO_4}{50{,}0\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_{17}H_{21}NO_4}{303{,}35\ \text{g}\ C_{17}H_{21}NO_4} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}60\ \text{M}$$

La expresión de la constante de basicidad de la cocaína 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:

$$[\text{coca}^+] = [C_{17}H_{22}NO_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{coca}] = [C_{17}H_{21}NO_4] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

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

El valor de $[OH^-]$ para una disolución de pH = 11,09 es:

$$\text{pH} = 11{,}09 \rightarrow \text{pOH} = 14{,}0 - \text{pH} = 14{,}0 - 11{,}09 = 2{,}90$$

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2{,}90} = 1{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores de la constante K_b y del pK_b son, respectivamente:

$$K_b = \frac{(1{,}23 \cdot 10^{-3})^2}{0{,}60 - (1{,}23 \cdot 10^{-3})} = 2{,}5 \cdot 10^{-6} \rightarrow pK_b = -\log K_b = -\log (2{,}5 \cdot 10^{-6}) = 5{,}6$$

c) 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 0,50 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8,0 mL de la disolución de ácido clorhídrico. Calcule el porcentaje en peso de cocaína presente en la sustancia analizada, teniendo en cuenta que las impurezas presentes en el alijo no presentan propiedades ácido-base.

Relacionando HCl con cocaína:

$$8{,}0\ \text{mL HCl 0,50 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,50 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,50 M}} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,50 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol cocaína}}{1\ \text{mol HCl}} = 4{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol cocaína}$$

$$4{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol cocaína} \cdot \frac{303{,}35\ \text{g cocaína}}{1\ \text{mol cocaína}} = 1{,}2\ \text{g coca}$$

Relacionando la cocaína con la muestra se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{1{,}2\ \text{g cocaína}}{10\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 12\ \%\ \text{cocaína}$$

(Estos dos últimos apartados han sido propuestos, previamente, en el problema 1 de O.Q.N. Navacerrada 1996).

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 (heptaoxidodicromato de dipotasio), en presencia de ácido clorhídrico, oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}, reduciéndose a Cr^{3+}. Ajuste, por el método del ion-electrón, la ecuación iónica de este proceso.

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $6\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

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 0,100 M. En el proceso de valoración el punto final se alcanza cuando se han consumido 35,0 mL del reactivo valorante. Calcule la riqueza de hierro (porcentaje en masa de hierro) en el mineral analizado.

La cantidad de dicromato consumida es:

$$35{,}0\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{1\ \text{mL}\ Cr_2O_7^{2-}\ 0{,}100\ \text{M}} = 3{,}50\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

Relacionando dicromato con Fe^{2+}:

$$3{,}50\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-} \cdot \frac{6\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}} \cdot \frac{55{,}8\ \text{mg}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Fe^{2+}} = 1{,}17 \cdot 10^3\ \text{mg}\ Fe^{2+}$$

El porcentaje de hierro que contiene la muestra es:

$$\frac{1{,}17 \cdot 10^3\ \text{mg}\ Fe^{2+}}{2{,}0000\ \text{g mineral}} \cdot \frac{1\ \text{g}\ Fe^{2+}}{10^3\ \text{mg}\ Fe^{2+}} \cdot 100 = 58{,}6\ \%\ Fe$$

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.

(Datos. Potenciales estándar de reducción: $E°\ (Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}) = +1{,}33$ V; $E°\ (Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}770$ V).

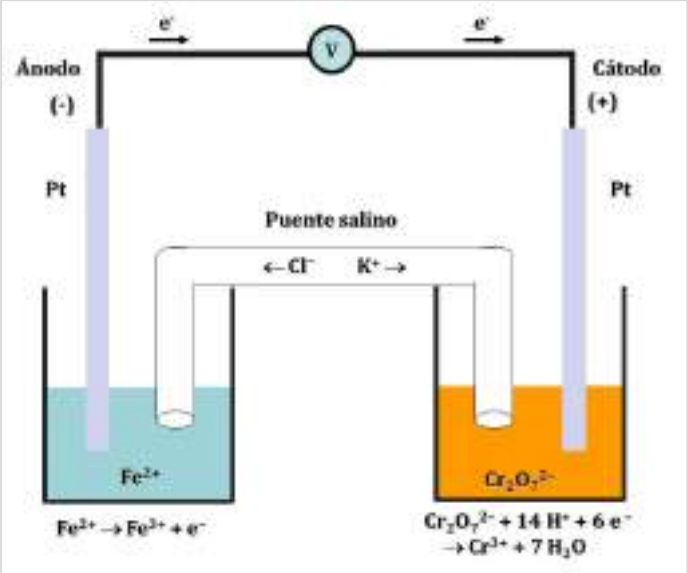
a) Una pila electroquímica es aquella en la que por medio de una reacción química espontánea se obtiene energía en forma de una corriente de electrones.

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con esto:

- el cátodo es el electrodo con mayor potencial ($E° = +1{,}33$ V), $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$
- el ánodo es el electrodo con menor potencial ($E° = +0{,}770$ V), $Fe^{3+}|Fe^{2+}$
- los electrones, en el circuito exterior, se dirigen en el sentido de potenciales crecientes, desde el ánodo al cátodo.

La imagen de la derecha muestra un esquema de esta pila.



2) Establezca la notación de la pila.

La notación de la pila es, ánodo, puente salino y cátodo:

$$Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}||Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}|Pt$$

3) Calcule la fem de la pila que podría formarse si esta opera en condiciones estándar.

d) El potencial (fem) de la pila en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1,0 M) se calcula mediante la expresión:

$$E°_{pila} = E°_{cátodo} - E°_{ánodo}$$

Aplicado a esta pila:

$$E°_{pila} = E°_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}} - E°_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = (1{,}33\text{ V}) - (0{,}770\text{ V}) = 0{,}560\text{ V}$$

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.

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

$$\text{cátodo (reducción): } 4\,H_2O(l) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(aq)$$

$$\text{ánodo (oxidación): } 2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$$

$$\text{global: } \quad 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

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.
(Datos. Potenciales estándar de reducción: $E°$ ($O_2|H_2O$) = +1,23 V; $E°$ ($H_2O|H_2$) = –0,830 V).

La energía de Gibbs, $\Delta G°$, permite calcular el trabajo útil asociado a una reacción química y se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, $E°$ es el potencial de la pila y F es la constante de Faraday.

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{\text{pila}} = E^o_{\text{cátodo}} - E^o_{\text{ánodo}}$$

Aplicado a esta pila:

$$E^o_{\text{pila}} = E^o_{H_2O\,|\,H_2} - E^o_{O_2\,|\,H_2O} = (-0{,}830\text{ V}) - (1{,}23\text{ V}) = -2{,}06\text{ V}$$

El valor negativo de E^o_{pila} que se obtiene indica que se trata de un proceso no espontáneo.

El trabajo necesario para descomponer 1 mol de H_2O es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\text{ C mol}^{-1}) \cdot (-2{,}06\text{ V}) \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} = 398\text{ kJ mol}^{-1}$$

La cantidad de energía necesaria para electrolizar 100 g de H_2O es:

$$100\text{ g } H_2O \cdot \frac{1\text{ mol } H_2O}{18{,}0\text{ g } H_2O} \cdot \frac{398\text{ kJ}}{1\text{ mol } H_2O} = 2{,}21{\cdot}10^3\text{ kJ}$$

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 0,50 A para descargar 1 litro de cloro, en estado gaseoso medido en condiciones normales en la electrólisis del cloruro de sodio en disolución acuosa?

El cloruro de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

También se tiene la ionización del agua:

$$H_2O\,(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Consultando en la bibliografía los potenciales normales de electrodo, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$ $\quad E° = -0{,}83$ V [1]

cátodo (reducción): $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ $\quad E° = -2{,}71$ V [2]

de ambas, se puede descartar la semirreacción [2] ya que H^+ es más fácil de reducir por tener un potencial de reducción mayor.

ánodo (oxidación): $2\,Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$ $\quad E° = +1{,}36$ V [3]

ánodo (oxidación): $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$ $\quad E° = +1{,}23$ V [4]

El potencial de la reacción entre [1] y [3] es:

$$2\ Cl^-(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$$

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{H_2O\,|\,H_2} - E^o_{Cl_2\,|\,Cl^-} = (-0{,}830\ V) - (1{,}36\ V) = -2{,}19\ V$$

El potencial de la reacción entre [1] y [4] es:

$$2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{H_2O\,|\,H_2} - E^o_{O_2\,|\,H_2O} = (-0{,}830\ V) - (1{,}23\ V) = -2{,}06\ V$$

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:

$$2\ H_2O(l) + 2\ NaCl(aq) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\ NaOH(aq)$$

El NaOH(aq) se forma con los iones $Na^+(aq)$ y $OH^-(aq)$ presentes en la disolución resultante.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de Cl_2 desprendido en el ánodo es:

$$n = \frac{1\ atm \cdot 1{,}0\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K} = 4{,}5{\cdot}10^{-2}\ mol\ Cl_2$$

Relacionando moles de Cl_2 y de electrones:

$$4{,}5{\cdot}10^{-2}\ mol\ Cl_2 \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cl_2} \cdot \frac{96\,500}{1\ mol\ e^-} = 8{,}7{\cdot}10^3\ C$$

Relacionando la cantidad de corriente con su intensidad:

$$t = \frac{8{,}7{\cdot}10^3\ C}{0{,}50\ A} \cdot \frac{1\ h}{3.600\ s} = 4{,}8\ h$$

2) ¿Qué masa de hidrógeno se habrá obtenido en el mismo tiempo?

Relacionando moles de Cl_2 y de H_2:

$$4{,}5{\cdot}10^{-2}\ mol\ Cl_2 \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Cl_2} \cdot \frac{2{,}0\ g\ H_2}{1\ mol\ H_2} = 0{,}090\ g\ H_2$$

3) Se hace circular una corriente eléctrica de 3,5 V y 0,50 A, ¿Que coste supone la producción de 1 m^3 de cloro si el precio industrial del kWh es de 3 céntimos de euro?
(Dato. 1 kWh = $3{,}6{\cdot}10^6$ J).

Relacionando la cantidad de cloro que se quiere producir con el consumo de corriente para obtener 1 L de Cl_2:

$$1\ m^3\ Cl_2 \cdot \frac{8{,}7{\cdot}10^3\ C}{1\ L\ Cl_2} \cdot \frac{10^3\ L\ Cl_2}{1\ m^3\ Cl_2} = 8{,}7{\cdot}10^6\ C$$

La cantidad de energía necesaria es:

$$(8{,}7{\cdot}10^6\ C) \cdot (3{,}5\ V) \cdot \frac{1\ kWh}{3{,}6{\cdot}10^6\ J} = 8{,}5\ kWh$$

El precio a pagar es:

$$8{,}5\ kWh \cdot \frac{0{,}030\ €}{1\ kWh} = 0{,}26\ €$$

PROBLEMAS de la XXIV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Valencia, 29 abril-1 mayo 2011)

59. Considere la siguiente reación:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

a) ¿A partir de qué temperatura es espontánea o dejará de serlo? Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no dependen de la temperatura.

Datos.

Sustancia	C(s)	$CO_2(g)$	CO(g)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0,0	−393,5	−110,5
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	5,7	213,6	197,9

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H° = 2\, \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(CO_2) =$$

$$= \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) = 172{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del C(s) ya que, por convenio, su valor es nulo.

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S° = 2\, S°(CO) - [S°(CO_2) + S°(C)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}9\ \text{J}}{\text{mol CO K}}\right) - \left(1\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{mol } CO_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}7\ \text{J}}{\text{mol C K}}\right) = 176{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (172{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(176{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 119{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C ya que el valor de $\Delta G° > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

▪ $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico) ▪ $\Delta S > 0$, (aumenta el desorden)

la reacción se vuelve espontánea a temperaturas altas, ya que, ΔG se hace negativo. Considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{172{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}}{176{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 977{,}3 \text{ K} \rightarrow 704{,}2 \text{ °C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 977{,}3$ K.

b) Calcule el valor de K_p y K_c a 1.200 K.

El valor de la energía de Gibbs a esa temperatura es:

$$\Delta G = (172{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(176{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.200 \text{ K}] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -39{,}30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La relación entre ΔG y K_p viene dado por la expresión:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante K_p a 1.200 K es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{-39{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.200 \text{ K}}\right) = 51{,}5$$

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

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

donde, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (51{,}5) \cdot (0{,}08206 \cdot 1.200)^{-1} = 0{,}523$$

c) En un recipiente de 1,00 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 1.200 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.

Las cantidades iniciales de todas las especies son:

$$20{,}83 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}0 \text{ g C}} = 1{,}74 \text{ mol C}$$

$$26{,}8 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}0 \text{ g } CO_2} = 0{,}609 \text{ mol } CO_2$$

$$21{,}36 \text{ g CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28{,}0 \text{ g CO}} = 0{,}763 \text{ mol CO}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(n_{CO})^2}{V \, (n_{CO_2})}$$

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:

$$Q_c = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{(n_{CO})_0^2}{V \, (n_{CO_2})_0} = \frac{(0{,}763)^2}{1{,}00 \cdot 0{,}609} = 0{,}956$$

Como se observa, $Q_c > K_c$ por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c. Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador. Por este motivo, el sistema se desplaza hacia los reactivos, es decir, hacia la formación de C y CO_2.

La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	1,74	0,609	0,763
$n_{transformado}$	—	—	$2x$
$n_{formado}$	x	x	—
$n_{equilibrio}$	$1{,}74 + x$	$0{,}609 + x$	$0{,}763 - 2x$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L el número de moles formados es:

$$0{,}523 = \frac{(0{,}763 - 2x)^2}{(0{,}609 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0811 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales de las especies en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}609 + 0{,}0811)\text{ mol} \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot 1.200\text{ K}}{1{,}00\text{ L}} = 67{,}9\text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{[0{,}763 - (2 \cdot 0{,}0811)]\text{ mol} \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot 1.200\text{ K}}{1{,}00\text{ L}} = 59{,}1\text{ atm}$$

La masa de C que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$20{,}83\text{ g C} + \left(0{,}0811\text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0\text{ g C}}{1\text{ mol C}}\right) = 21{,}8\text{ g C}$$

d) En un recipiente de 1,00 L se introducen 2,00 g de C(s) y 22,0 g de CO_2(g) y se calienta a 1.200 K. ¿Qué sucederá? Calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente.

Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$2{,}00\text{ g C} \cdot \frac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}} = 0{,}167\text{ mol C} \qquad 22{,}0\text{ g } CO_2 \cdot \frac{1\text{ mol } CO_2}{44{,}0\text{ g } CO_2} = 0{,}500\text{ mol } CO_2$$

Como falta la especie CO para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha. La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
$n_{inicial}$	0,167	0,500	—
$n_{transformado}$	x	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$0{,}167 - x$	$0{,}500 - x$	$2x$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L el número de moles transformados es:

$$0{,}523 = \frac{(2x)^2}{(0{,}500 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}199\text{ mol}$$

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 las especies presentes en el recipiente son:

$$22{,}0\text{ g } CO_2 - \left(0{,}167\text{ mol C} \cdot \frac{1\text{ mol } CO_2}{1\text{ mol C}} \cdot \frac{44{,}0\text{ g } CO_2}{1\text{ mol } CO_2}\right) = 14{,}7\text{ g } CO_2$$

$$2 \cdot 0{,}167\text{ mol C} \cdot \frac{2\text{ mol CO}}{1\text{ mol C}} \cdot \frac{28{,}0\text{ g CO}}{1\text{ mol CO}} = 9{,}35\text{ g CO}$$

e) Si en las condiciones anteriores se añaden otros 3,00 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:

$$5{,}00\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}417\ \text{mol C}$$

Como la cantidad es superior a la mínima cantidad de sólido necesaria para que se alcance el equilibrio en estas condiciones (0,167 mol), la reacción ahora sí evoluciona hasta el equilibrio calculado anteriormente y las masas de todas las especies en el equilibrio son:

$$22{,}0\ \text{g CO}_2 - \left(0{,}199\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2}\right) = 13{,}2\ \text{g CO}_2$$

$$2 \cdot 0{,}199\ \text{mol CO} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g CO}}{1\ \text{mol CO}} = 11{,}1\ \text{g CO}$$

$$5{,}00\ \text{g C} - \left(0{,}199\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) = 2{,}61\ \text{g C}$$

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:

reducción: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow ½\ I_2 + 3\ H_2O$

oxidación: $5\ (I^- \rightarrow ½\ I_2 + e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

b) Para solubilizar el yodo insoluble se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ion triyoduro ($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$) 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:

reducción: $I_3^- + 2\ e^- \rightarrow 3\ I^-$

oxidación: $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+ + 2\ e^-$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$I_3^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 3\ I^- + SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

c) Calcule las cantidades de yodato y de yoduro de potasio necesarios para obtener 500 mL de disolución de I_3^- de concentración 0,00500 M.

Para calcular las cantidades yodato de potasio y el yoduro de potasio necesarias para formar ion 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 ion triyoduro:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

$$3\ I_2 + 3\ KI \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+$$

La ecuación resultante de ambas es:

$$KIO_3 + 8\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+ + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

La cantidad de triyoduro que se necesita es:

$$500 \text{ mL } I_3^- \text{ } 0{,}00500 \text{ M} \cdot \frac{0{,}00500 \text{ mmol } I_3^-}{1 \text{ mL } I_3^- \text{ } 0{,}005 \text{ M}} = 2{,}50 \text{ mmol } I_3^-$$

Relacionando triyoduro con yodato y yoduro de potasio:

$$2{,}50 \text{ mmol } I_3^- \cdot \frac{1 \text{ mmol } KIO_3}{3 \text{ mmol } I_3^-} \cdot \frac{214{,}1 \text{ mg } KIO_3}{1 \text{ mol } KIO_3} \cdot \frac{1 \text{ g } KIO_3}{10^3 \text{ mg } KIO_3} = 0{,}178 \text{ g } KIO_3$$

$$2{,}50 \text{ mmol } I_3^- \cdot \frac{8 \text{ mmol KI}}{3 \text{ mmol } I_3^-} \cdot \frac{166{,}1 \text{ mg KI}}{1 \text{ mmol KI}} \cdot \frac{1 \text{ g KI}}{10^3 \text{ mg KI}} = 1{,}11 \text{ g KI}$$

d) Con el fin de determinar el contenido en sulfitos que posee un vino embotellado, se tomó una muestra de 10,0 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:

$$(2{,}25 - 0{,}15) \text{ mL } I_3^- \text{ } 0{,}00500 \text{ M} \cdot \frac{0{,}00500 \text{ mmol } I_3^-}{1 \text{ mL } I_3^- \text{ } 0{,}00500 \text{ M}} = 0{,}0105 \text{ mmol } I_3^-$$

$$0{,}0105 \text{ mmol } I_3^- \cdot \frac{1 \text{ mmol } SO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } I_3^-} \cdot \frac{80{,}1 \text{ mg } SO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } SO_3^{2-}} = 0{,}841 \text{ mg } SO_3^{2-}$$

Relacionando triyoduro con dióxido de azufre:

$$0{,}0105 \text{ mmol } I_3^- \cdot \frac{1 \text{ mmol } SO_3^{2-}}{1 \text{ mmol } I_3^-} \cdot \frac{1 \text{ mmol } SO_2}{1 \text{ mmol } SO_3^{2-}} \cdot \frac{64{,}1 \text{ mg } SO_2}{1 \text{ mmol } SO_2} = 0{,}673 \text{ mg } SO_2$$

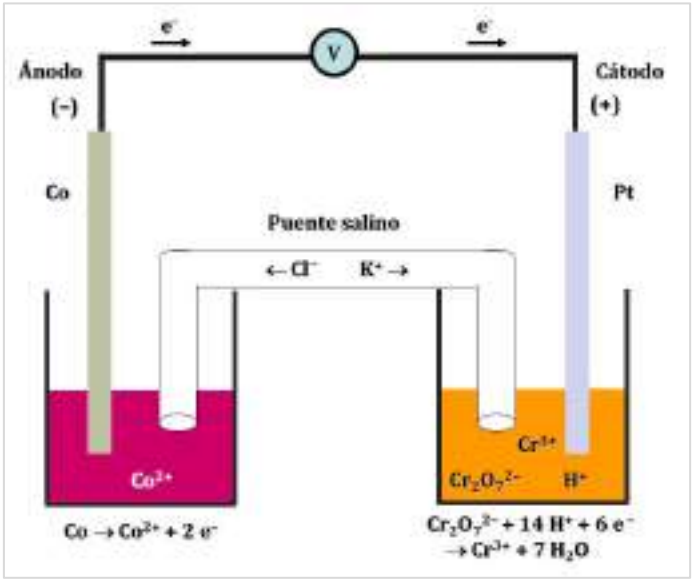
La concentración de dióxido de azufre existente en el vino expresada en ppm es:

$$\frac{0{,}673 \text{ mg } SO_2}{10{,}0 \text{ mL vino}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL vino}}{1 \text{ L vino}} = 67{,}3 \text{ ppm } SO_2$$

61. Una pila galvánica consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución 1,0 M de dicromato de potasio, 1,0 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto sumergida en una disolución 1,0 M de nitrato de cobalto(II). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.
(Datos. $E°\ (Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}) = +1{,}33$ V; $E°\ (Co^{2+}|Co) = -0{,}280$ V).
a) Dibuje el esquema completo de la pila que funciona en condiciones estándar.

Una pila galvánica es aquella en la gracias a una reacción química espontánea se obtiene energía en forma de una corriente de electrones.

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a p y T, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.



Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la pila, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). De acuerdo con esto:

▪ El cátodo (polo positivo) es el electrodo con mayor potencial ($E° = +1{,}33$ V), $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$. El $Cr_2O_7^{2-}$ es el oxidante, la especie que se reduce.

▪ El ánodo (polo negativo) es el electrodo con menor potencial ($E° = +0{,}770$ V), $Co^{2+}|Co$. El Co es el reductor, la especie que se oxida.

▪ Los electrones, en el circuito exterior, se dirigen en el sentido de potenciales crecientes, desde el ánodo al cátodo.

La imagen de la derecha muestra un esquema de esta pila.

b) Escriba las dos semirreacciones y la reacción global de dicha pila.

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $3\ (Co \rightarrow Co^{2+} + 2\ e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Co \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Co^{2+} + 7\ H_2O$$

c) Calcule la variación de la energía de Gibbs estándar, $\Delta G°$, de la reacción global.

La energía de Gibbs, $\Delta G°$, permite calcular el trabajo máximo asociado a una reacción química y se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, $E°$ es el potencial de la pila y F es la constante de Faraday.

El potencial de la pila se calcula mediante la expresión:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo}$$

Aplicado a esta pila:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{Cr_2O_7^{2-}\,|\,Cr^{3+}} - E^{o}_{Co^{2+}\,|\,Co} = (1{,}33\ V) - (-0{,}280\ V) = 1{,}61\ V$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -6 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (1{,}61\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -932\ kJ\ mol^{-1}$$

d) En otro experimento, se sumerge la lámina de platino en una disolución 0,0500 M de dicromato de potasio, 0,100 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 3,00; y la lámina de cobalto en una disolución 0,00100 M de nitrato de cobalto(II). Calcule la fuerza electromotriz de la pila (fem) a 25 °C.

Se trata de una pila en condiciones no estándar:

$$[K_2Cr_2O_7] = [Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}0500\ M \qquad [CrCl_3] = [Cr^{3+}] = 0{,}100\ M$$

$$pH = 3{,}00 \rightarrow [H^+] = 1{,}00{\cdot}10^{-3}\ M \qquad [Co(NO_3)_2] = [Co^{2+}] = 0{,}00100\ M$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado tipo o estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E_{pila} = E^{o}_{pila} - \frac{0{,}0592}{n} \log Q$$

Siendo el valor de Q en las condiciones propuestas:

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2\,[Co^{2+}]^3}{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}} = \frac{(0{,}100)^2 \cdot (0{,}00100)^3}{(0{,}0500) \cdot (1{,}00 \cdot 10^{-3})^{14}} = 2{,}00{\cdot}10^{32}$$

El valor del potencial es:

$$E = 1{,}61 - \frac{0{,}0592}{6} \cdot \log (2{,}00{\cdot}10^{32}) = 1{,}29\ V$$

e) Calcule la variación de la energía de Gibbs, ΔG, en estas nuevas condiciones.

El valor de la energía de Gibbs en estas condiciones es:

$$\Delta G = -6 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (1{,}29\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -747\ kJ\ mol^{-1}$$

f) Si la disolución de $Co^{2+}(aq)$ se sustituye por otra de concentración desconocida, la fuerza electromotriz de la pila es +1,41 V. ¿Qué concentración de $Co^{2+}(aq)$ habrá en esta nueva disolución?

A partir del potencial de pila se puede obtener el valor de Q:

$$1{,}41\ V = 1{,}61 - \frac{0{,}0592}{6} \cdot \log Q \qquad \rightarrow \qquad Q = 1{,}86{\cdot}10^{20}$$

A partir del valor de Q se obtiene el de la concentración de ion Co^{2+}:

$$1{,}86{\cdot}10^{20} = \frac{(0{,}10)^2 \cdot [Co^{2+}]^3}{(0{,}050) \cdot (1{,}0 \cdot 10^{-3})^{14}} \qquad \rightarrow \qquad [Co^{2+}] = 9{,}8{\cdot}10^{-8}\ mol\ L^{-1}$$

62. La solubilidad del hidróxido de calcio en agua cambia mucho con la temperatura, teniendo un valor de 1,85 g L^{-1} a 0 °C y de 0,770 g L^{-1} a 100 °C.

a) La reacción de disolución del $Ca(OH)_2$, ¿es exotérmica o endotérmica? Justifique su respuesta.

El hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, es un compuesto poco soluble. A la temperatura $T_1 = 0$ °C (273,15 K), su solubilidad es 1,85 g L^{-1}, y el valor de la solubilidad molar, s_1, es:

$$s_1 = \frac{1{,}85\ \text{g Ca(OH)}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}{74{,}1\ \text{g Ca(OH)}_2} = 0{,}0250\ \text{M}$$

mientras que a la temperatura $T_2 = 100$ °C (373,15 K), su solubilidad es 0,770 g L^{-1} y la solubilidad molar, s_2, es:

$$s_2 = \frac{0{,}770\ \text{g Ca(OH)}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}{74{,}1\ \text{g Ca(OH)}_2} = 0{,}0104\ \text{M}$$

Una disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura denota un proceso que se desfavorece al calentar, es decir, un proceso en el que se desprende calor, por tanto, se trata de un proceso exotérmico.

b) Calcule el valor de K_s a ambas temperaturas.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca(OH)_2(s)$ es:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Si s a la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

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

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2\ s)^2 = 4\ s^3$$

- El valor del producto de solubilidad a 273,15 K es:

$$K_{s_1} = 4 \cdot (0{,}0250)^3 = 6{,}25{\cdot}10^{-5}$$

- El valor del producto de solubilidad a 373,15 K es:

$$K_{s_2} = 4 \cdot (0{,}0104)^3 = 4{,}50{\cdot}10^{-6}$$

c) Calcule el valor de $\Delta_r H°$.

La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{s_2}}{K_{s_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la entalpía de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{4{,}50{\cdot}10^{-6}}{6{,}25{\cdot}10^{-5}}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{373{,}15\ \text{K}}\right) \quad \rightarrow \quad \Delta H° = -22{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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_s a 25 °C. Aplicando de nuevo la ecuación de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{s\,(25\,°C)}}{6{,}25\cdot10^{-5}} = \frac{-22{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{373{,}15\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{s\,(25\,°C)} = 2{,}75\cdot10^{-5}$.

El valor de la solubilidad molar a 25 °C es:

$$2{,}75\cdot10^{-5} = 4\,s^3 \qquad \rightarrow \qquad s = 0{,}0190\ \text{M}$$

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[OH^-] = 2\,s = 2\cdot(0{,}019\ \text{M}) = 0{,}0380\ \text{M} \qquad \rightarrow \qquad \text{pOH} = -\log(0{,}0380) = 1{,}42$$

$$\text{pH} = 14{,}0 - 1{,}42 = 12{,}6$$

e) Si se mezclan 40,0 mL de NH_3 1,50 M con 10,0 mL de $CaCl_2$ 0,100 M a 25 °C ¿Precipitará $Ca(OH)_2$? (Dato. K_b (NH_3) = $1{,}81\cdot10^{-5}$).

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ca^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$$

▪ Se debe obtener el valor de $[OH^-]$ suministrado por el NH_3, una base débil parcialmente ionizada en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de NH_3 después de la mezcla. Considerando volúmenes aditivos:

$$c = \frac{40{,}0\ \text{mL}\ NH_3\ 1{,}50\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}50\ \text{mmol}\ NH_3}{1\ \text{mL}\ NH_3\ 1{,}50\ \text{M}}}{(10{,}0 + 40{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}20\ \text{M}$$

La expresión de la constante queda como:

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

Como se cumple que:

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

la ecuación anterior se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

El valor de $[OH^-]$ es:

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \sqrt{(1{,}81\cdot10^{-5}) \cdot 1{,}20} = 4{,}66\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

▪ Para obtener el valor de $[Ca^{2+}]$ suministrado por el $CaCl_2$, una sal totalmente ionizada en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de $[Ca^{2+}]$ una vez efectuada la mezcla es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{10{,}0\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}100\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 0{,}100\ \text{M}}}{(10{,}0 + 40{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0200\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}0200) \cdot (4{,}66\cdot10^{-3})^2 = 4{,}34\cdot10^{-7}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que K_s a 25 °C ($2{,}75\cdot10^{-5}$), por tanto, no se forma precipitado de $Ca(OH)_2$.

(Los apartados a) y b) de este problema han sido propuestos en O.Q.L. Granada 2013 y el apartado e) en O.Q.L. Cádiz 2017).

PROBLEMAS de la XXV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (El Escorial, 27-29 abril 2012)

63. APLICACIONES DEL CROMO Y DEL ANIÓN DICROMATO

Parte A. Control de alcoholemia.

El etanol ingerido con las bebidas alcohólicas pasa a la sangre desde el estómago e intestino. La sangre se oxigena en los pulmones liberando dióxido de carbono y el etanol consumido con las bebidas y que se emiten en la respiración. La concentración de etanol en la sangre es unas 2.000 veces más alta que en el aire espirado.

La detección del alcohol consiste en la reacción del etanol con el dicromato de potasio (heptaoxidodicromato de dipotasio) en medio ácido, formándose ácido etanoico (acético), incoloro, e iones Cr^{3+}, de color verde. El aparato medidor (alcoholímetro) del etanol espirado por una persona consta de un globo de 1 L de capacidad donde se produce la reacción anterior. La medida del alcohol espirado al soplar en el globo se basa en comparar la intensidad de coloración debida a los iones Cr^{3+} producidos en la reacción anterior frente a una disolución patrón, que se registra en un valor numérico referido a gramos de alcohol por litro de sangre (g L^{-1}).

A1) Escriba la reacción ajustada entre los aniones dicromato, en medio ácido, y el etanol.

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O)$

oxidación: $3\ (C_2H_5OH + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ + 3\ C_2H_5OH \rightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ C_2H_4O_2 + 11\ H_2O$$

A2) Determine a partir de los cambios en los estados de oxidación, cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor.

▪ El agente oxidante debe ser la especie que se reduce, es decir, que disminuye su estado de oxidación. En este caso, se trata del $Cr_2O_7^{2-}$. El cambio en el estado de oxidación del cromo es:

$Cr_2O_7^{2-}$: $2x + 7 \cdot (-2) = -2 \rightarrow x = +6$ $\qquad$ $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$

▪ El agente reductor debe ser la la especie que se oxida, es decir, que aumenta su estado de oxidación. En este caso, se trata del C_2H_5OH. Considerando que los dos átomos de carbono en cada uno de los compuestos tienen el mismo estado de oxidación:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5OH\text{: } 2x + 6 \cdot (+1) + (-2) = 0 \rightarrow x = -2 \\ C_2H_4O_2\text{: } 2x + 4 \cdot (+1) + 2 \cdot (-2) = 0 \rightarrow x = 0 \end{array}\right\} \quad C^{2-} \rightarrow C^0$$

A3) Indique el nombre y la polaridad del electrodo (ánodo o cátodo) en el que se produce la oxidación y la reducción en una celda voltaica.

▪ El cátodo (polo +) es el electrodo en el que se produce la semirreacción de reducción. En este caso, se trata del par $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$.

▪ El ánodo (polo −) es el electrodo en el que se produce la semirreacción de oxidación. En este caso, se trata del par $C_2H_5OH|C_2H_4O_2$.

A4) Calcule la cantidad, en moles, de etanol espirado por litro de aire cuando el alcoholímetro señale una lectura de 0,50 g L^{-1}.

Relacionando etanol en sangre con etanol en aire:

$$\frac{0{,}50\ \text{g}\ C_2H_5OH}{\text{L sangre}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{1\ \text{L sangre}}{2.000\ \text{L aire}} = \frac{5{,}4\cdot10^{-6}\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{\text{L aire}}$$

A5) Calcule qué masa, en mg, de dicromato de potasio reacciona cuando la lectura del alcoholímetro es de 0,50 g L^{-1} sangre.

Relacionando etanol en sangre/aire con dicromato:

$$5{,}4\cdot10^{-6}\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{2\ \text{mol}\ K_2Cr_2O_7}{3\ \text{mol}\ C_2H_5OH} \cdot \frac{294{,}2\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7}{1\ \text{mol}\ K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{10^3\ \text{mg}\ K_2Cr_2O_7}{1\ \text{g}\ K_2Cr_2O_7} = 1{,}1\ \text{mg}\ K_2Cr_2O_7$$

Parte B. Cromado de metales.

El recubrimiento electrolítico con cromo se usa para proteger las superficies metálicas contra la corrosión, mejorar su resistencia, reducir su coeficiente de rozamiento e incluso se usa con fines ornamentales. El llamado cromo duro es un depósito electrolítico de espesor igual o mayor de 0,1 mm. El producto de partida se obtiene disolviendo trióxido de cromo en agua, en una concentración de 300 g L^{-1}, al que se añaden 2 g L^{-1} de ácido sulfúrico. Deben adoptarse normas de seguridad estrictas porque el cromo hexavalente es extremadamente tóxico.

B1) Si se parte de un litro de la disolución anterior y admitiendo que la especie predominante es el anión dicromato:

$$2\ CrO_3 + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2\ H^+$$

calcule la concentración, en mol L^{-1}, de la disolución de anión dicromato obtenido.

La concentración molar de la disolución de partida es:

$$\frac{300\ \text{g}\ CrO_3}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CrO_3}{100\ \text{g}\ CrO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}}{2\ \text{mol}\ CrO_3} = 1{,}50\ \text{mol}\ L^{-1}$$

B2) Para realizar el depósito de cromo sobre una placa metálica, esta se utiliza como uno de los electrodos y el otro electrodo es de grafito o plomo; indique el nombre de cada electrodo y su signo, y el proceso que se producen cada uno (oxidación o reducción).

▪ El cátodo (polo −) es el electrodo en el que se produce la semirreacción de reducción. En este caso, la placa de metálica.

▪ El ánodo (polo +) es el electrodo en el que se produce la semirreacción de oxidación. En este caso, el grafito o plomo.

B3) Calcule la cantidad de electricidad, en C, necesaria para depositar sobre la placa metálica 10,0 g de cromo metal.

La semireacción de reducción del cromo es:

$$Cr^{6+} + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr$$

Relacionando sustancia y corriente eléctrica:

$$10{,}0\ \text{g}\ Cr \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cr}{52{,}0\ \text{g}\ Cr} \cdot \frac{6\ \text{mol}\ e^-}{1\ \text{mol}\ Cr} \cdot \frac{96.485\ \text{C}}{1\ \text{mol}\ e^-} = 1{,}11\cdot10^5\ \text{C}$$

B4) Si el rendimiento (eficacia) real del proceso es del 60 %, determine el tiempo necesario para depositar esos 10,0 g de cromo sobre la placa metálica, al pasar una corriente de 50 A.

Si el rendimiento del proceso es del 60 % la cantidad de corriente que se necesita es:

$$1{,}11\cdot10^5\ \text{C}\cdot\frac{100\ \text{C (real)}}{60\ \text{C (teórico)}}=1{,}85\cdot10^5\ \text{C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con su intensidad se obtiene el tiempo que debe circular esta:

$$t=\frac{1{,}85\cdot10^5\ \text{C}}{50\ \text{A (C s}^{-1})}=3{,}7\cdot10^3\ \text{s}$$

B5) Calcule el espesor, en mm, del depósito de cromo sobre las caras de una lámina metálica cuadrada de 7,50 cm de lado (el espesor de la placa es despreciable). ¿Se ha obtenido cromo duro?
(Dato. Densidad del cromo = 7,20 g cm^{-3}).

De los 10,0 g de cromo depositados, corresponden 5,00 g a cada cara de la lámina.

$$5{,}00\ \text{g Cr}\cdot\frac{1\ \text{cm}^3\ \text{Cr}}{7{,}2\ \text{g Cr}}=0{,}694\ \text{cm}^3\ \text{Cr}$$

La superficie de la lámina es:

$$S=(7{,}50\ \text{cm})^2=56{,}3\ \text{cm}^2$$

El espesor del depósito es:

$$\frac{0{,}694\ \text{cm}^3\ \text{Cr}}{56{,}3\ \text{cm}^2\ \text{Cr}}\cdot\frac{10\ \text{mm}}{1\ \text{cm}}=0{,}123\ \text{mm Cr}$$

Sí que se trata de cromo duro, ya que el espesor es superior a 0,1 mm.

64. ANÁLISIS DEL AGUA DE UN ACUARIO

La calidad del agua de un acuario para mantener con vida a los peces se puede observar analizando la concentración de iones cloruro. Para ello se realiza una valoración con nitrato de plata en presencia de cromato de potasio que permite detectar el punto final por un cambio de color. La concentración de iones cloruro necesaria para mantener con vida a los peces de un acuario es de 8 ppm (1 ppm = 1 mg L^{-1}). Se realiza el análisis de los iones cloruro del agua de un acuario, tomando una muestra de 50 mL, a la que se añaden unas gotas de disolución de cromato de potasio y se valora con disolución de nitrato de plata de concentración $1{,}64\cdot10^{-3}$ mol L^{-1}. Cuando se han añadido 16,16 mL de la disolución de nitrato de plata aparece un color rojo-naranja.
(Datos. Productos de solubilidad, K_s: cromato de plata = $1{,}00\cdot10^{-12}$; cloruro de plata = $1{,}78\cdot10^{-10}$).
a) Escriba las dos reacciones ajustadas de precipitación que tienen lugar al realizar el análisis de los iones cloruro, una con la especie valorante y otra con la responsable del cambio de color en el punto final de la valoración. Indique el orden en el que se producen las reacciones.

Los iones plata reaccionan con los iones cloruro y cromato. La reacción que se produce en primer lugar es la correspondiente a la sustancia que tenga un producto de solubilidad más fácil de alcanzar. Como los iones cloruro, Cl^-, se encuentran en mayor cantidad en la disolución que los los iones cromato, CrO_4^{2-}, se alcanza antes el producto de solubilidad del cloruro de plata, AgCl, y posteriormente, el del cromato de plata, Ag_2CrO_4.

La ecuación química correspondiente a la primera reacción de precipitación es:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

La ecuación química correspondiente a la segunda reacción de precipitación es:

$$2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$$

b) ¿Cuál es la concentración molar de iones cloruro en la muestra?

Relacionando la cantidad de Ag^+ con la de Cl^-:

$$16{,}16\ \text{mL}\ AgNO_3\ 1{,}64\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\frac{1{,}64\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1\ \text{mL}\ AgNO_3\ 1{,}64\cdot10^{-3}\ \text{M}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ AgNO_3} = 0{,}0265\ \text{mmol}\ Ag^+$$

La concentración molar de Cl^- en la muestra de 50 mL de agua es:

$$[Cl^-] = \frac{0{,}0265\ \text{mmol}\ Ag^+}{50\ \text{mL agua}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ Ag^+} = 5{,}30\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

c) ¿La muestra de agua contiene suficiente cantidad de iones cloruro para mantener vivos los peces del acuario?

Cambiando la concentración molar a ppm:

$$\frac{5{,}30\cdot10^{-4}\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mL agua}}\cdot\frac{35{,}5\ \text{mg}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ Cl^-}\cdot\frac{10^3\ \text{mL agua}}{1\ \text{L agua}} = 18{,}8\ \text{ppm}$$

Como $[Cl^-]_{\text{acuario}} > 8$ ppm, los peces sí pueden vivir en el acuario.

d) Si la concentración de cromato de potasio en el punto final de la valoración realizada es 0,020 mol L^{-1}. Calcule la concentración de iones cloruro en la disolución cuando se forma el precipitado rojo-naranja.

A partir del equilibrio de solubilidad del Ag_2CrO_4 se puede calcular la concentración de iones Ag^+ en el instante en el que precipita esta sustancia:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

El valor de $[Ag^+]$ para una $[CrO_4^{2-}] = 0{,}020$ M es:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}00\cdot10^{-12}}{0{,}020}} = 7{,}1\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

A partir del equilibrio de solubilidad del AgCl se puede calcular la concentración de iones Cl^- en el instante en el que precipita el Ag_2CrO_4:

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

El valor de $[Cl^-]$ para una $[Ag^+] = 7{,}1\cdot10^{-6}$ mol L^{-1} es:

$$[Cl^-] = \frac{1{,}78\cdot10^{-10}}{7{,}1\cdot10^{-6}} = 2{,}5\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

e) Para que esta valoración funcione correctamente, la disolución que se quiere valorar debe ser neutra o ligeramente básica, para ello se utiliza una disolución reguladora que fije el pH deseado. Seleccione de la lista de disoluciones reguladoras contenidas en la siguiente tabla, aquella que haga posible mantener el pH de la disolución a un valor 7,2. Escriba los cálculos que permiten justificar esta selección.

Disolución reguladora	K_a
Ácido láctico / Lactato de sodio	$1{,}4\cdot10^{-4}$
Ácido acético / Acetato de sodio	$1{,}8\cdot10^{-5}$
Dihidrogenofosfato de sodio / Hidrogenofosfato de disodio	$6{,}2\cdot10^{-8}$
Cloruro de amonio / Amoniaco	$5{,}6\cdot10^{-10}$

El pH de una disolución reguladora formada por un ácido HA y una sal NaA se calcula a partir del siguiente equilibrio:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante K_a es:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_s}{c_a}[H_3O^+]$$

Siendo c_a la concentración del ácido y c_s la concentración de la sal y la máxima capacidad de regulación de cada una de estas disoluciones se obtiene cuando $c_a = c_s$.

Con estos valores la expresión anterior queda como:

$$[H_3O^+] = K_a$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene:

$$pH = pK_a$$

Para las disoluciones reguladoras propuestas:

Disolución reguladora	pK_a
Ácido láctico / Lactato de sodio	3,85
Ácido acético / Acetato de sodio	4,75
Dihidrogenofosfato de sodio / Hidrogenofosfato de disodio	7,20
Cloruro de amonio / Amoniaco	9,25

De todas ellas, la que tiene el pH adecuado es la de dihidrogenofosfato de sodio/hidrogenofosfato de disodio.

f) Utilizando la disolución reguladora elegida, calcule la masa en gramos, de ácido débil y base conjugada que se necesitan disolver en agua destilada para preparar 500 mL de una disolución de pH = 7,2.

La masa de ácido débil (dihidrogenofosfato de sodio) necesaria para preparar la disolución es:

$$500\ \text{mL}\ NaH_2PO_4\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L}\ NaH_2PO_4\ 0{,}10\ \text{M}}{10^3\ \text{mL}\ NaH_2PO_4\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol}\ NaH_2PO_4}{1\ \text{L}\ NaH_2PO_4\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}050\ \text{mol}\ NaH_2PO_4$$

$$0{,}050\ \text{mol}\ NaH_2PO_4 \cdot \frac{120{,}0\ \text{g}\ NaH_2PO_4}{1\ \text{mol}\ NaH_2PO_4} = 6{,}0\ \text{g}\ NaH_2PO_4$$

La masa de base conjugada (hidrogenofosfato de disodio) necesaria para preparar la disolución es:

$$500\ \text{mL}\ Na_2HPO_4\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L}\ Na_2HPO_4\ 0{,}10\ \text{M}}{10^3\ \text{mL}\ Na_2HPO_4\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol}\ Na_2HPO_4}{1\ \text{L}\ Na_2HPO_4\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}050\ \text{mol}\ Na_2HPO_4$$

$$0{,}050\ \text{mol}\ Na_2HPO_4 \cdot \frac{142{,}0\ \text{g}\ Na_2HPO_4}{1\ \text{mol}\ Na_2HPO_4} = 7{,}1\ \text{g}\ Na_2HPO_4$$

g) Para determinar la concentración de iones cloruro en otra muestra de agua se utiliza el método de Volhard. Este método consiste en añadir un exceso de nitrato de plata a la muestra y el exceso de Ag^+ se valora con una disolución de patrón de KSCN (tiocianato de potasio). El punto final se detecta por formación del ion $FeSCN^{2+}$ de color rojo parduzco. Si se añaden 50,0 mL de nitrato de plata $1{,}29\cdot10^{-3}$ mol L^{-1} a la muestra de agua y el exceso requiere 27,46 mL de KSCN $1{,}41\cdot10^{-3}$ mol L^{-1} para su valoración, calcule la concentración de iones cloruro en la muestra de agua.

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de precipitación que tienen lugar son:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) \qquad Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow AgSCN(s)$$

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow FeSCN^{2+}(aq)$$

▪ Cantidad total de Ag^+ añadido a la muestra de agua:

$$50{,}0\ \text{mL}\ AgNO_3\ 1{,}29\cdot10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{1{,}29\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1\ \text{mL}\ AgNO_3\ 1{,}29\cdot10^{-3}\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ AgNO_3} = 0{,}0645\ \text{mmol}\ Ag^+$$

▪ Cantidad de Ag^+ en exceso (reacciona con KSCN):

$$27{,}46\ \text{mL}\ KSCN\ 1{,}41\cdot10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{1{,}41\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ SCN^-}{1\ \text{mL}\ KSCN\ 1{,}41\cdot10^{-3}\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ SCN^-} = 0{,}0387\ \text{mmol}\ Ag^+$$

▪ Cantidad de Ag^+ que reacciona con Cl^-:

$$0{,}0645\ \text{mmol}\ Ag^+\ \text{(total)} - 0{,}0387\ \text{mmol}\ Ag^+\ \text{(exceso)} = 0{,}0285\ \text{mmol}\ Ag^+\ \text{(reaccionado)}$$

La concentración molar de iones Cl^- en la muestra de agua es:

$$\frac{0{,}0285\ \text{mmol}\ Ag^+}{50\ \text{mL agua}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol}\ Ag^+} = 5{,}2\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

65. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DEL FOSGENO

El gas fosgeno, $COCl_2$, es un importante componente químico industrial utilizado para hacer plásticos, tinturas, fármacos y pesticidas. En bajas concentraciones tiene un olor agradable como a heno recién cortado a maíz verde. Sin embargo, a altas concentraciones y a temperatura ambiente es un gas venenoso. El fosgeno fue utilizado ampliamente durante la Primera Guerra Mundial como un agente asfixiante.

La reacción de disociación del fosgeno abajo indicada tiene una constante de equilibrio $K_p = 22{,}0$ a 298 K. La reacción se inicia cuando se añade $COCl_2$ a un recipiente y posteriomente se alcanza el equilibrio, La presión total del equilibrio es 6,90 atm.

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

a) Calcule las presiones parciales de $COCl_2$ y CO en el equilibrio.

La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

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

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Para la mezcla gaseosa se cumple que :

$$y_{CO} + y_{Cl_2} + y_{COCl_2} = 1$$

Llamando y a la fracción molar del y_{CO}, la expresión anterior queda como:

$$y_{COCl_2} = 1 - 2y$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$K_p = p\,\frac{y^2}{1-2y}$$

El valor de y que se obtiene es:

$$22{,}0 = 6{,}90 \cdot \frac{y^2}{1-2y} \qquad \rightarrow \qquad y = 0{,}466$$

Las presiones parciales del CO y $COCl_2$ en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{CO} = 6{,}90\ \text{atm} \cdot 0{,}466 = 3{,}22\ \text{atm}$$

$$p_{COCl_2} = 6{,}90\ \text{atm} \cdot [(1 - 2 \cdot 0{,}466)] = 0{,}469\ \text{atm}$$

b) Calcule la fracción molar de Cl_2 en el equilibrio.

Según se ha visto en el apartado anterior, $y_{Cl_2} = 0{,}466$.

c) Calcule el grado de disociación del $COCl_2$.

Tomando la expresión de K_p obtenida en el apartado a:

$$K_p = p\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación para una presión de 6,90 atm y una temperatura de 298 K es:

$$22{,}0 = 6{,}90 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}872 \rightarrow 87{,}2\ \%$$

d) Calcule el valor de la entalpía para la reacción a 298 K.
(Datos. $S°$ (298 K) / J K^{-1} mol^{-1}: $COCl_2(g) = 283{,}5$; $CO(g) = 197{,}7$; $Cl_2(g) = 223{,}1$).

La energía de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

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

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [S°(CO) + S°(Cl_2)] - S°(COCl_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}7\ \text{J}}{\text{mol CO K}}\right) + \left(1\ \text{mol } Cl_2 \cdot \frac{223{,}1\ \text{J}}{\text{mol } Cl_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol } COCl_2 \cdot \frac{283{,}5\ \text{J}}{\text{mol } COCl_2\ \text{K}}\right) = 137{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ La relación entre K_p y $\Delta G°$ viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K} \cdot \ln(22{,}0) = -7{,}66\ \text{kJ mol}^{-1}$$

A partir de los valores de $\Delta G°$ y $\Delta S°$ se puede calcular el valor de $\Delta H°$:

$$-7{,}66\ \text{kJ mol}^{-1} = \Delta H° - 298\ \text{K} \cdot (137{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \qquad \rightarrow \qquad \Delta H° = 33{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

e) Sin usar los datos de la tabla de entropías, ¿podría predecir el signo de la variación de entropía estándar de la reacción?

Como existen más moles de gas en los productos que en los reactivos, se registra un aumento de entropía en la reacción, $\Delta S° > 0$.

f) Si se aumenta la temperatura del sistema, ¿hacia dónde se desplazaría el equilibrio?

El principio de Le Châtelier (1884) 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 temperatura del sistema, este se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia los productos, es decir, hacia la formación de $COCl_2$.

g) En un recipiente de 1,0 L se introducen 2,0 g de $COCl_2(g)$, 2,9 g de $Cl_2(g)$ y 5,6 g de $CO(g)$ a 298 K, ¿qué conclusión se puede extraer acerca del sentido de la reacción bajo estas condiciones?

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales ejercidas por cada uno de los gases son:

$$p_{COCl_2} = \frac{(2{,}0\text{ g}) \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (298\text{ K})}{(1{,}0\text{ L}) \cdot (99\text{ g mol}^{-1})} = 0{,}50\text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{(2{,}9\text{ g}) \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (298\text{ K})}{(1{,}0\text{ L}) \cdot (71\text{ g mol}^{-1})} = 1{,}0\text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{(5{,}6\text{ g}) \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (298\text{ K})}{(1{,}0\text{ L}) \cdot (71\text{ g mol}^{-1})} = 4{,}9\text{ atm}$$

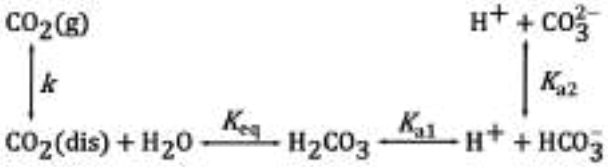
El valor del cociente de reacción Q_p es:

$$Q_p = \frac{(p_{CO})_0\,(p_{Cl_2})_0}{(p_{COCl_2})_0} = \frac{4{,}9 \cdot 1{,}0}{0{,}50} = 9{,}8$$

Como se observa, $K_p > Q_p$, y para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse mayor hasta igualarse a K_p. Para ello debe aumentar el numerador y disminuir el denominador. Por este motivo, el sistema se desplaza hacia los productos, es decir, hacia la formación de CO y Cl_2.

66. REGULACIÓN DEL pH EN LA SANGRE

La sangre es el fluido que transporta los gases de la respiración, los nutrientes y los productos de deshecho entre los diversos órganos y tejidos. El pH de la sangre se mantiene alrededor de 7,4 con una fluctuación mínima de tan solo una décima de pH. Las alteraciones de la concentración de H^+ se atenúan gracias a los sistemas de amortiguación o regulación del organismo, que son de suma importancia para los seres vivos. Uno de los principales amortiguadores fisiológicos, junto con el fosfato, las proteínas o la hemoglobina es el sistema HCO_3^-/CO_2. Como la producción diaria de ion hidrógeno (H^+) en el organismo humano es enorme (entre 10.000 y 15.000 mmol), los pulmones y los riñones participan también de manera fundamental en la regulación del equilibrio ácido-base.
La gran mayoría de esta producción de H^+ procede de la disociación del ácido carbónico resultante del dióxido de carbono del metabolismo celular y del agua.
Los equilibrios presentes en el plasma sanguíneo se resumen en el esquema siguiente:



El CO_2 gaseoso se encuentra en equilibrio con el CO_2 disuelto en agua o en el plasma sanguíneo, y su comportamiento se rige por la ley de Henry ($k = 2{,}26\cdot10^{-7}$ mol L^{-1} Pa^{-1}).
El CO_2 de la sangre se combina con los fluidos acuosos del organismo para formar H_2CO_3, el cuál a su vez está ionizado en HCO_3^- y H^+. Además, el plasma sanguíneo contiene una concentración total de carbonato, $[HCO_3^-] + [CO_2] = 2{,}52\cdot10^{-2}$ mol L^{-1}.
a) Calcule la concentración, mol L^{-1}, de dióxido de carbono disuelto, si la presión parcial del CO_2 es de 5,332 kPa.

La expresión de la ley de Henry (1803) es:

$$[CO_2]_{dis} = k\, p_{CO_2}$$

El valor de $[CO_2]_{dis}$ es:

$$[CO_2]_{dis} = (2{,}26\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}) \cdot 5{,}332\ \text{kPa} \cdot \frac{10^3\ \text{Pa}}{1\ \text{kPa}} = 1{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) ¿Cuál es la relación entre concentraciones de ion hidrogenocarbonato y de dióxido de carbono ($[HCO_3^-]/[CO_2]$) en un sistema amortiguado a un pH = 7,4 como el de la sangre?
(Dato. pK_{a_1} (H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,1).

El equilibrio correspondiente a la formación del ion hidrogenocarbonato es:

$$CO_2(dis) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[HCO_3^-]\,[H^+]}{[CO_2]_{dis}} \quad \rightarrow \quad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dis}} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

Los valores experimentales propuestos son:

$$pK_a = 6{,}1 \quad \rightarrow \quad K_a = 10^{-6{,}1} = 7{,}9\cdot10^{-7}$$

$$pH = 7{,}4 \quad \rightarrow \quad [H^+] = 10^{-7{,}4} = 4{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dis}} = \frac{7{,}9\cdot10^{-7}}{4{,}0\cdot10^{-8}} = 20$$

c) Calcule la concentración, en mol L^{-1}, de cada componente, HCO_3^- y CO_2, del sistema amortiguado o regulado, como el de la sangre, a un pH = 7,4.

A partir de las relaciones:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{dis}} = 20 \qquad [CO_2]_{dis} + [HCO_3^-] = 2{,}52\cdot10^{-2}$$

Se obtienen los valores de $[HCO_3^-]$ y $[CO_2]_{dis}$:

$$[HCO_3^-] = 2{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1} \qquad [CO_2]_{dis} = 1{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

d) Calcule el pH del sistema anterior, si se añade una concentración de H^+ de $1{,}0\cdot10^{-2}$ mol L^{-1}, en unas condiciones en las que el dióxido de carbono generado al restablecerse el equilibrio no se libere CO_2 en forma de gas.

Al añadir protones al equilibrio se consume hidrogenocarbonato y se forma dióxido de carbono. Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[HCO_3^-] = (2{,}4\cdot10^{-2} - 1{,}0\cdot10^{-2}) = 1{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CO_2]_{dis} = (1{,}2\cdot10^{-3} + 1{,}0\cdot10^{-2}) = 1{,}1\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene que los valores de $[H^+]$ y del pH son, respectivamente:

$$7{,}9\cdot10^{-7} = \frac{1{,}4\cdot10^{-2}}{1{,}1\cdot10^{-2}}\cdot[H^+] \quad \rightarrow \quad [H^+] = 6{,}2\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(6{,}2\cdot10^{-7}) = 6{,}2$$

e) Calcule el pH del sistema inicial, si se añade una concentración de H^+ de $1{,}0\cdot10^{-2}$ mol L^{-1}, en unas condiciones en las que el dióxido de carbono generado al restablecerse el equilibrio se pudiera liberar en forma de gas (debido al proceso de espiración), manteniéndose constante la concentración de CO_2 del sistema inicial.
Nota. Si no ha conseguido calcular la concentración de CO_2 del apartado c), puede usar como dato el resultado del apartado a).

Al añadir protones al equilibrio se consume hidrogenocarbonato y se forma dióxido de carbono, pero esta concentración permanece constante ya que el gas formado se libera en la espiración. Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[HCO_3^-] = (2{,}4\cdot10^{-2} - 1{,}0\cdot10^{-2}) = 1{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CO_2]_{dis} = 1{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene que los valores de $[H^+]$ y del pH son, respectivamente:

$$7{,}9\cdot10^{-7} = \frac{1{,}4\cdot10^{-2}}{1{,}2\cdot10^{-3}}\cdot[H^+] \quad \rightarrow \quad [H^+] = 6{,}8\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(6{,}8\cdot10^{-8}) = 7{,}2$$

f) En el metabolismo, las personas generan dióxido de carbono que favorece el aumento de la concentración de ión H^+ en la sangre . Indique cómo contribuye el sistema amortiguador HCO_3^-/CO_2, para mantener el pH de la sangre a un valor de 7,4 y conseguir que la concentración de CO_2 se mantenga constante.

▪ Según el apartado d) cuando el sistema es cerrado y no se puede liberar el CO_2 formado, la concentración del mismo en la sangre aumenta y el pH de esta se vuelve más ácido.

▪ Según el apartado e) cuando el sistema es abierto y se puede liberar el CO_2 formado mediante la espiración, la concentración del mismo en la sangre se mantiene constante y el pH no cambia.

g) Si una persona realiza un ejercicio físico la presión parcial del dióxido de carbono aumenta debido al metabolismo. Calcule la concentración, mol L^{-1}, de dióxido de carbono disuelto, si la presión parcial del CO_2 se cuadruplica en las condiciones de ejercicio físico, e indique como actúa el organismo para reducir la concentración de CO_2 y evitar la fatiga.

El valor de $[CO_2]_{dis}$ si se cuadruplica su presión parcial es:

$$[CO_2]_{dis} = 4 \cdot (1{,}2 \cdot 10^{-3}) = 4{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

Para reducir $[CO_2]_{dis}$ se debe aumentar el volumen de aire espirado, para ello se debe aumentar la frecuencia de la respiración durante la realización del ejercicio físico.

PROBLEMAS de la XXVI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Alicante, 16-28 abril 2013)

67. Un producto típico de la repostería de la Comunidad Valenciana es la "coca de llanda" o "coca boba", cuya receta es la siguiente:

- **3 huevos de gallina (180 g)**
- **220 g de aceite de girasol**
- **500 g de harina blanca**
- **350 g de azúcar blanco**
- **0,500 L de leche entera de vaca**
- **Corteza rallada de un limón**
- **Gasificante: 3,3 g de bicarbonato de sodio y zumo de limón (ácido cítrico: $H_3C_6H_5O_7$)**

Se mezclan los ingredientes y la masa obtenida se hornea en un molde a 180 °C durante 30 minutos aproximadamente.

La reacción de gasificación que se produce (sin ajustar) es la siguiente:

$$NaHCO_3 + H_3C_6H_5O_7 \rightarrow CO_2(g) + H_2O + Na_3C_6H_5O_7$$

Con objeto de conocer con más profundidad el proceso químico, nos planteamos realizar previamente unos cálculos, basados en la adición de 3,3 g de ácido cítrico a los 3,3 g de bicarbonato de sodio que se utilizan en la receta.

a) Determine y conteste justificando la respuesta, ¿cuál es el reactivo limitante?

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de gasificación es:

$$3\ NaHCO_3 + H_3C_6H_5O_7 \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O + Na_3C_6H_5O_7$$

Para determinar cuál es el reactivo limitante es preciso calcular el número de moles de cada reactivo:

$$\left.\begin{array}{r} 3{,}3\ g\ NaHCO_3 \cdot \dfrac{1\ mol\ NaHCO_3}{84{,}0\ g\ NaHCO_3} = 3{,}9{\cdot}10^{-2}\ mol\ NaHCO_3 \\ 3{,}3\ g\ H_3C_6H_5O_7 \cdot \dfrac{1\ mol\ H_3C_6H_5O_7}{192{,}0\ g\ H_3C_6H_5O_7} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}\ mol\ H_3C_6H_5O_7 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{3{,}9{\cdot}10^{-2}\ mol\ NaHCO_3}{1{,}7{\cdot}10^{-2}\ mol\ H_3C_6H_5O_7} = 2{,}3$$

Como se observa, la relación molar obtenida es menor que 3 lo quiere decir que sobra $H_3C_6H_5O_7$ y que el bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$, es el reactivo limitante.

b) ¿Qué volumen de CO_2 se obtiene a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura?

Todo el CO_2 formado en la reacción procede del $NaHCO_3$. Relacionando ambas sustancias:

$$3{,}9{\cdot}10^{-2}\ mol\ NaHCO_3 \cdot \frac{3\ mol\ CO_2}{3\ mol\ NaHCO_3} = 3{,}9{\cdot}10^{-2}\ mol\ CO_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(3{,}9{\cdot}10^{-2}\ mol\ CO_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ K}{1\ atm} = 0{,}95\ L\ CO_2$$

c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan sin consumir?

Relacionando el reactivo limitante con el reactivo en exceso:

$$3{,}9{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_3C_6H_5O_7}{3\ \text{mol}\ NaHCO_3} \cdot \frac{192{,}0\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7}{1\ \text{mol}\ H_3C_6H_5O_7} = 2{,}5\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7$$

$$3{,}3\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7\ \text{(inicial)} - 2{,}5\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7\ \text{(consumido)} = 0{,}80\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7\ \text{(exceso)}$$

d) ¿Cuántos gramos de zumo de limón son necesarios para producir la gasificación de la masa propuesta en la receta consumiendo todo el bicarbonato puesto? ¿Cuántos limones se deben exprimir para conseguirlo?
(Datos. Contenido medio de ácido cítrico en zumo de limón: 7,0 % (en masa). Contenido medio de zumo en limones: 44 limones aportan 1 L de zumo. Densidad del zumo de limón = 1,051 g cm^{-3}).

Relacionando el reactivo limitante con el ácido cítrico y zumo del limón:

$$3{,}9{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_3C_6H_5O_7}{3\ \text{mol}\ NaHCO_3} \cdot \frac{192{,}0\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7}{1\ \text{mol}\ H_3C_6H_5O_7} \cdot \frac{100\ \text{g zumo}}{7{,}0\ \text{g}\ H_3C_6H_5O_7} = 36\ \text{g zumo}$$

La cantidad de limones que aportan esa masa de zumo es:

$$36\ \text{g zumo} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3\ \text{zumo}}{1{,}051\ \text{g zumo}} \cdot \frac{1\ \text{L zumo}}{10^3\ \text{cm}^3\ \text{zumo}} \cdot \frac{44\ \text{limones}}{1\ \text{L zumo}} = 1{,}5\ \text{limones}$$

e) Calcule el volumen del molde a utilizar para hornear la coca, considerando despreciable el volumen aportado por la ralladura de limón y los productos no gaseosos de la gasificación. Indique el molde comercial más adecuado para el horneo de la coca, de entre los tamaños disponibles.
(Datos. Contenido medio de H_2O en leche: 80 % (en volumen).
Densidades (g cm^{-3}): huevos de gallina: 1,033; azúcar blanco: 1,590; aceite de girasol: 0,925; harina blanca: 0,740.
Considere para hacer los cálculos que toda el agua procedente de la leche es atrapada por el almidón de la harina durante el proceso de cocción, y que la dilatación de la masa se produce exclusivamente por la retención del 100 % del CO_2 formado.
(Datos. Medidas de moldes comerciales (cm): A) 25 x 20 x 5; B) 25 x 25 x 5; C) 25 x 30 x 5).

Para calcular el volumen del molde a utilizar es necesario conocer el volumen que todos los ingredientes y el gas formado retenido por estos. Suponiendo que todos los volúmenes son aditivos.

$$180\ \text{g huevo} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3}{1{,}033\ \text{g huevo}} = 174\ \text{cm}^3 \qquad 350\ \text{g azúcar} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3}{1{,}590\ \text{g azúcar}} = 220\ \text{cm}^3$$

$$220\ \text{g aceite} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3}{0{,}925\ \text{g aceite}} = 238\ \text{cm}^3 \qquad 500\ \text{g harina} \cdot \frac{1\ \text{cm}^3}{0{,}740\ \text{g harina}} = 676\ \text{cm}^3$$

$$0{,}500\ \text{L leche} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L leche}} = 500\ \text{cm}^3$$

Durante la cocción, el CO_2 formado se dilata por el aumento de la temperatura. De acuerdo con la ley de Charles (1787) de las transformaciones isobáricas, el volumen ocupado por este es:

$$\frac{0{,}95\ \text{L}\ CO_2}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{V\ \text{cm}^3\ CO_2}{(180 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad V = 1{,}44\ \text{L} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 1{,}44{\cdot}10^3\ \text{cm}^3$$

Considerando que estos volúmenes sean aditivos, ya que el gas hincha la masa sólida haciéndola esponjosa, se obtiene que el volumen ocupado por todos los ingredientes es:

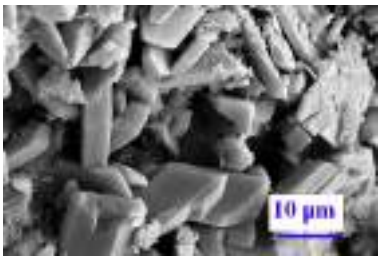
$$\left(174 + 220 + 238 + 676 + 1{,}44{\cdot}10^3 + 500\right)\ \text{cm}^3 = 3{,}25{\cdot}10^3\ \text{cm}^3$$

Calculando los volúmenes correspondientes a los moldes comerciales y comparando con el de la mezcla de ingredientes se puede elegir el molde adecuado:

- Molde A de 25 x 20 x 5 cm $= 2{,}50{\cdot}10^3\ \text{cm}^3$
- Molde B de 25 x 25 x 5 cm $= 3{,}13{\cdot}10^3\ \text{cm}^3$
- Molde C de 25 x 30 x 5 cm $= 3{,}75{\cdot}10^3\ \text{cm}^3$

$\rightarrow$ Molde C adecuado: 25 x 30 x 5 cm

68. El yeso natural (sulfato de calcio dihidrato $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) es un mineral ampliamente distribuido en la corteza terrestre y particularmente abundante en todo el mediterráneo español. Desde la antigüedad ha sido utilizado como material de construcción porque cuando se calienta pierde rápidamente su agua de hidratación, produciendo yeso calcinado o escayola (sulfato de calcio hemihidrato, $CaSO_4 \cdot ½H_2O$) que cuando se amasa con agua, recupera de nuevo su estructura cristalina, hidratándose, fraguando y endureciendo. La capacidad en poco tiempo de endurecer el yeso calcinado al añadirle agua volviendo a su estado original de dihidrato es lo que se conoce como fraguado. Ocurre al solubilizarse el hemihidrato en el agua y restituirse el agua combinada necesaria para formar el dihidrato. Los cristales de dihidrato formados se entrecruzan formando una estructura rígida como las que se observa en la fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido.



Debido a esta capacidad de fraguar y endurecerse el yeso es ampliamente utilizado para los enlucidos y revestimientos de las paredes y techos de los interiores de nuestras viviendas, así como para la producción de prefabricados tales como placas y molduras de escayola o placas de cartón – yeso tipo Pladur.
La fabricación del yeso calcinado o escayola, que se emplea como material de construcción, se realiza por deshidratación parcial por calefacción del yeso natural en instalaciones industriales.
(Datos. Los valores de $\Delta H°$ y de $S°$ de las sustancias que intervienen en el proceso se muestran en la siguiente tabla. Además, considérese que los mismos no varían con la temperatura).

	$CaSO_4 \cdot ½H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	H_2O
$\Delta_f H°$ / kJ mol^{-1}	–1.574,6	–2.022,6	–241,8
$S°$ / J K^{-1} mol^{-1}	134,3	194,1	188,7

a) Calcule el porcentaje en masa del agua de hidratación en la escayola y en el yeso natural.

▪ Escayola ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$)

$$\frac{½ \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot ½H_2O} \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot ½H_2O}{145{,}1 \text{ g } CaSO_4 \cdot ½H_2O} \cdot 100 = 6{,}20 \text{ \% } H_2O$$

▪ Yeso ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$)

$$\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot 2H_2O} \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot 2H_2O}{172{,}1 \text{ g } CaSO_4 \cdot 2H_2O} \cdot 100 = 20{,}9 \text{ \% } H_2O$$

b) Escriba la reacción que tiene lugar en la fabricación, indicando si se trata de un proceso endo o exotérmico.

La ecuación química ajustada correspondiente a la transformación del yeso en escayola es:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \rightarrow CaSO_4 \cdot ½H_2O(s) + 1{,}5H_2O(g)$$

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

$$= [1{,}5\, \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CaSO_4 \cdot ½H_2O)] - \Delta_f H°(CaSO_4 \cdot 2H_2O) =$$

$$= \left(1{,}5 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-241{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot ½H_2O \cdot \frac{-1.574{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol } CaSO_4 \cdot ½H_2O}\right) -$$

$$- \left(1 \text{ mol } CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot \frac{-2.022{,}6 \text{ kJ}}{\text{mol } CaSO_4 \cdot 2H_2O}\right) = 85{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso endotérmico en el que se absorbe calor ya que $\Delta H° > 0$.

c) Calcule la cantidad de yeso natural que se necesita para obtener 1,00 kg de escayola y el calor absorbido o desprendido en ese proceso.

Relacionando las cantidades de escayola y yeso:

$$1{,}00\ \text{kg}\ CaSO_4{\cdot}½\,H_2O \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O}{1\ \text{kg}\ CaSO_4{\cdot}½\,H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O}{145{,}1\ \text{g}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O} = 6{,}89\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O$$

$$6{,}89\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O}{1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O} \cdot \frac{172{,}1\ \text{g}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O}{1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O} = 1{,}19{\cdot}10^3\ \text{g}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O$$

Relacionando la cantidad de escayola y $\Delta H°$ se obtiene la cantidad de calor absorbido en el proceso:

$$6{,}89\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O \cdot \frac{85{,}3\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O} = 588\ \text{kJ}$$

d) ¿Cuál es la temperatura mínima a la que se producirá espontáneamente la reacción?

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S° = [1{,}5\, S°(H_2O) + S°(CaSO_4{\cdot}½H_2O)] - S°(CaSO_4{\cdot}2H_2O) =$$

$$= \left(1{,}5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol}\ H_2O\ \text{K}}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CaSO_4 \cdot ½H_2O \cdot \frac{134{,}3\ \text{J}}{\text{mol}\ CaSO_4{\cdot}½H_2O\ \text{K}}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O \cdot \frac{194{,}1\ \text{J}}{\text{mol}\ CaSO_4{\cdot}2H_2O\ \text{K}}\right) = 223{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C ya que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, (aumenta el desorden)

lo que hace que el valor de $\Delta G > 0$. En caso, la reacción se hace espontánea a temperaturas altas, ya que, ΔG se vuelve negativo. Considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{85{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{223{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 382\ \text{K} \rightarrow 109\ °\text{C}$$

e) En un recipiente cerrado de 5,00 L capacidad a 25 °C y 1 atm se colocan 100 g de $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ y se calienta elevándose la temperatura a 130 °C hasta alcanzar el equilibrio. Calcule las constantes de equilibrio K_p y K_c a esa temperatura.

Considerando $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, que la presión de referencia es 1 atm y relacionando las siguientes expresiones de la energía de Gibbs se puede calcular el valor de la constante de equilibrio del proceso:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \\ \Delta G° = -RT \ln K_p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \ln K_p = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

El valor de la constante K_p es:

$$\ln K_p = \frac{-85{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (130 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} + \frac{223{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}{8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 1{,}39 \quad \rightarrow \quad K_p = 4{,}03$$

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

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

donde, $\Delta\nu = \Sigma(\text{coeficientes gaseosos en productos}) - \Sigma(\text{coeficientes gaseosos en reactivos}) = 1{,}5$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 4{,}07 \cdot [0{,}08206 \cdot (130 + 273{,}15)]^{-1{,}5} = 2{,}14 \cdot 10^{-2}$$

f) Calcule en ese instante la presión parcial del agua y las masas de yeso y escayola presentes en interior del recipiente.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = (p_{H_2O})^{1{,}5}$$

A partir de la constante se obtiene el valor de la presión parcial del agua a esa temperatura:

$$p_{H_2O} = \sqrt[1{,}5]{4{,}03} = 2{,}55\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H_2O en el recipiente es:

$$n = \frac{2{,}55\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (130 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}385\ \text{mol}\ H_2O$$

Relacionando H_2O y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:

$$0{,}385\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O}{1{,}5\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{172{,}1\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O}{1\ \text{mol}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O} = 44{,}2\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O\ \text{(descompuesto)}$$

Las masas de yeso y escayola que quedan en el recipiente al alcanzarse el equilibrio son respectivamente:

$$100\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O\ \text{(inicial)} - 44{,}2\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O\ \text{(descompuesto)} = 55{,}8\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Relacionando H_2O y $CaSO_4 \cdot ½\ H_2O$:

$$0{,}385\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaSO_4 \cdot ½H_2O}{1{,}5\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{145{,}1\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot ½H_2O}{1\ \text{mol}\ CaSO_4 \cdot ½H_2O} = 37{,}3\ \text{g}\ CaSO_4 \cdot ½H_2O$$

69. Un agua mineral contiene 60 mg L^{-1} de Ca^{2+} y 80 mg L^{-1} de Mg^{2+}. Sobre 100 mL de agua mineral de añade, sin que varíe el volumen, NaF sólido.
1. Calcule:
a) La sal, CaF_2 o MgF_2, que precipita en primer lugar y la que precipita en segundo lugar.
(Datos. Productos de solubilidad, K_s: $MgF_2 = 6{,}3\cdot10^{-9}$; $CaF_2 = 4{,}0\cdot10^{-11}$).

Las concentraciones molares de los iones metálicos en el agua son:

$$[Ca^{2+}] = \frac{60\text{ mg } Ca^{2+}}{1\text{ L agua}}\cdot\frac{1\text{ g } Ca^{2+}}{10^3\text{ mg } Ca^{2+}}\cdot\frac{1\text{ mol } Ca^{2+}}{40{,}1\text{ g } Ca^{2+}} = 1{,}5\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{80\text{ mg } Mg^{2+}}{1\text{ L agua}}\cdot\frac{1\text{ g } Mg^{2+}}{10^3\text{ mg } Mg^{2+}}\cdot\frac{1\text{ mmol } Mg^{2+}}{24{,}3\text{ mg } Mg^{2+}} = 3{,}3\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

El NaF es una sal que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NaF(aq) \rightarrow Na^+(aq) + F^-(aq)$$

Al añadir NaF al agua, los iones F^- liberados reaccionan con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en la misma produciendo la precipitación de las sales insolubles CaF_2 y MgF_2. Para que se produzca dicha precipitación es necesario que el producto iónico sea mayor que el correspondiente producto de solubilidad y, precipita en primer lugar la sustancia que alcanza antes dicho producto de solubilidad.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaF_2(s)$ es:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de su constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2 = 4{,}0\cdot10^{-11}$$

El valor de $[F^-]$ para que comience a precipitar esta sustancia es:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4{,}0\cdot10^{-11}}{1{,}5\cdot10^{-3}}} = 1{,}6\cdot10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $MgF_2(s)$ es:

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de su constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[F^-]^2 = 6{,}3\cdot10^{-9}$$

El valor de $[F^-]$ para que comience a precipitar esta sustancia es:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6{,}3\cdot10^{-9}}{3{,}3\cdot10^{-3}}} = 1{,}4\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

Precipita en primer lugar CaF_2 ya que requiere un menor valor de $[F^-]$ para que se alcance su K_s y, en segundo lugar, precipita MgF_2.

b) La concentración del anión F^- necesaria en cada caso.

Este apartado se encuentra respondido en el apartado anterior.

c) La concentración del primer catión que precipita cuando se inicia la precipitación del segundo catión.

Para que comience a precipitar el segundo catión, Mg^{2+}, es necesario que $[F^-] = 1{,}4{\cdot}10^{-3}$ mol L^{-1}, por lo que el valor de $[Ca^{2+}]$ en ese instante es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[F^-]^2} = \frac{4{,}0{\cdot}10^{-11}}{(1{,}4{\cdot}10^{-3})^2} = 2{,}0{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

2. Si se mezclan 100 mL de agua mineral con 10 mL de disolución 0,10 M de $Na_2C_2O_4$. ¿Se producirá precipitado de CaC_2O_4? En caso afirmativo, calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de Ca^{2+}, Na^+ y $C_2O_4^{2-}$ presentes en la disolución.
(Dato. Producto de solubilidad, K_s (CaC_2O_4) = $1{,}3{\cdot}10^{-9}$).

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Ca^{2+} y $Na_2C_2O_4$ es:

$$Ca^{2+}(aq) + Na_2C_2O_4(s) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + CaC_2O_4(s)$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que K_s.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaC_2O_4(s)$ es:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

La expresión de su constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 1{,}3{\cdot}10^{-9}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los iones una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ca^{2+}] = \frac{100\ \text{mL Ca}^{2+}\ 1{,}5{\cdot}10^{-3}\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}5{\cdot}10^{-3}\ \text{mmol Ca}^{2+}}{1\ \text{mL Ca}^{2+}\ 1{,}5{\cdot}10^{-3}\ \text{M}}}{(10+100)\ \text{mL disolución}} = 1{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{10\ \text{mL } C_2O_4^{2-}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}10\ \text{mmol } C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL } C_2O_4^{2-}\ 0{,}10\ \text{M}}}{(10+100)\ \text{mL disolución}} = 9{,}1{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}4{\cdot}10^{-3}) \cdot (9{,}1{\cdot}10^{-3}) = 1{,}3{\cdot}10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor K_s, por tanto, sí se forma precipitado de CaC_2O_4.

Llamando x a la concentración, en mol L^{-1}, de CaC_2O_4 que precipita y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad:

$$(1{,}4{\cdot}10^{-3} - x) \cdot (9{,}1{\cdot}10^{-3} - x) = 1{,}3{\cdot}10^{-9} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de CaC_2O_4 que precipita es:

$$110\ \text{mL } CaC_2O_4\ 1{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{1{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mmol } CaC_2O_4}{1\ \text{mL } CaC_2O_4\ 1{,}4{\cdot}10^{-3}} \cdot \frac{128{,}1\ \text{mg } CaC_2O_4}{1\ \text{mmol } CaC_2O_4} = 20\ \text{mg } CaC_2O_4$$

Las concentraciones de los iones que permanecen en la disolución son:

$$[C_2O_4^{2-}] = (9{,}1{\cdot}10^{-3} - 1{,}4{\cdot}10^{-3}) = 7{,}7{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{1{,}3{\cdot}10^{-9}}{(9{,}1{\cdot}10^{-3} - 1{,}4{\cdot}10^{-3})} = 1{,}7{\cdot}10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{9{,}1\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Na^+}{1\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}} = 0{,}018\ \text{mol}\ L^{-1}$$

3. Calcule la masa de $Na_2C_2O_4$ necesaria para que precipite el 90 % del catión Ca^{2+} presente en 1,0 L de agua mineral.

La cantidad de Ca^{2+} a precipitar es:

$$1{,}0\ \text{L agua} \cdot \frac{10^3\ \text{mL agua}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{1{,}5\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mL agua}} \cdot \frac{90\ \text{mmol}\ Ca^{2+}\text{(precipitado)}}{100\ \text{mmol}\ Ca^{2+}\text{(total)}} = 1{,}35\ \text{mmol}\ Ca^{2+}$$

La masa de $Na_2C_2O_4$ necesaria para precipitar el 90 % del Ca^{2+} es:

$$1{,}35\ \text{mmol}\ Ca^{2+} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4}{1\ \text{mmol}\ Ca^{2+}} \cdot \frac{134{,}0\ \text{mg}\ Na_2C_2O_4}{1\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4} = 181\ \text{mg}\ Na_2C_2O_4$$

Además, es necesario tener en cuenta la cantidad de $Na_2C_2O_4$ necesaria para mantener en equilibrio en disolución el 10 % del Ca^{2+} restante:

$$[Ca^{2+}] = \frac{1{,}5\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{10\ \text{mol}\ Ca^{2+}\text{(disolución)}}{100\ \text{mol}\ Ca^{2+}\text{(total)}} = 1{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{1{,}3\cdot10^{-9}}{1{,}5\cdot10^{-4}} = 8{,}7\cdot10^{-6}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La masa de $Na_2C_2O_4$ necesaria para aportar esa cantidad de $C_2O_4^{2-}$ es:

$$1\ \text{L agua} \cdot \frac{10^3\ \text{mL agua}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{8{,}7\cdot10^{-6}\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL agua}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4}{1\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}} = 8{,}7\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4$$

$$8{,}7\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4 \cdot \frac{134{,}0\ \text{mg}\ Na_2C_2O_4}{1\ \text{mmol}\ Na_2C_2O_4} = 1{,}0\ \text{mg}\ Na_2C_2O_4$$

La masa total de $Na_2C_2O_4$ necesaria es la suma de las dos cantidades anteriores, 182 mg $Na_2C_2O_4$.

(El apartado 2 de este problema ha sido propuesto en O.Q.L. Jaén 2017).

70. a) Un compuesto orgánico contiene un 52,13 % de carbono y un 13,15 % de hidrógeno, siendo el resto oxígeno. Determine la fórmula molecular de dicho compuesto sabiendo que cuando se disuelven 9,216 g del mismo en 80,0 g de agua, la disolución resultante tiene una temperatura de congelación de –4,65 °C.
(Dato. Constante crioscópica molal del agua = 1,86 °C kg mol^{-1}).

Para facilitar los cálculos y evitar problemas con redondeos es preferible determinar previamente la masa molar de la sustancia. Esta puede obtenerse a partir de la expresión que relaciona la variación de temperatura de congelación de la disolución con la concentración molal de la misma:

$$\Delta T = K_f\, m$$

El valor de la masa molar de la sustancia X es:

$$[0{,}00-(-4{,}65)]\text{°C} = 1{,}86\,\frac{\text{°C kg}}{\text{mol}}\cdot\frac{9{,}216\text{ g X}}{80{,}0\text{ g H}_2\text{O}}\cdot\frac{1\text{ mol X}}{M\text{ g X}}\cdot\frac{10^3\text{ g H}_2\text{O}}{1\text{ kg H}_2\text{O}} \quad\rightarrow\quad M = 46{,}1\text{ g mol}^{-1}$$

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

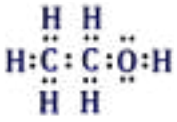
$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{52{,}13\text{ g C}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}}\cdot\dfrac{46{,}1\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\,\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{13{,}15\text{ g H}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}\cdot\dfrac{46{,}1\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 6\,\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\[2ex] \dfrac{(100-52{,}13-13{,}15)\text{ g O}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}}\cdot\dfrac{46{,}1\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 1\,\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{Fórmula molecular: } C_2H_6O$$

b) Existen dos isómeros que tienen la fórmula molecular determinada en el apartado anterior. Dibuje la estructura de Lewis de cada uno de ellos y nómbrelos. Diga cuál de ellos tendrá un punto de ebullición mayor, justificando la respuesta.

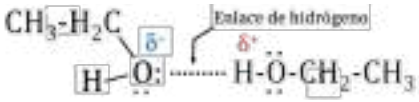
Existen dos isómeros de función que se corresponden con la fórmula molecular C_2H_6O:

CH_3-CH_2OH	CH_3-O-CH_3
etanol o alcohol etílico	metoximetano o dimetiléter

Las estructuras de Lewis correspondientes a estas moléculas son:



La mayor temperatura de ebullición le corresponde al etanol ya que sus moléculas son capaces de formar entre sí enlaces de hidrógeno.



El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído también por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.

c) El compuesto que tiene mayor punto de ebullición (A) se oxida a un ácido carboxílico de fórmula molecular $C_2H_4O_2$ cuando se trata con permanganato de potasio, obteniéndose también como producto dióxido de manganeso. Calcule los gramos de dicho ácido carboxílico que se obtendrán cuando se hagan reaccionar 20,736 g del compuesto A con 88,000 g de permanganato de potasio del 98,0 % de pureza en presencia de un exceso de ácido sulfúrico.

La ecuación química a ajustar es:

$$KMnO_4 + C_2H_6O + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + C_2H_4O_2$$

La ecuación iónica es:

$$K^+ \, MnO_4^- + C_2H_6O + 2\,H^+ \, SO_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + C_2H_4O_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $4\,(MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow MnO_2 + 2\,H_2O)$

oxidación: $3\,(C_2H_6O + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-)$

global: $4\,MnO_4^- + 3\,C_2H_6O + 4\,H^+ \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,C_2H_4O_2 + 5\,H_2O$

Añadiendo los iones que faltan ($12\,K^+$ y $8\,SO_4^{2-}$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$4\,KMnO_4 + 3\,C_2H_6O + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,C_2H_4O_2 + 5\,H_2O + 2\,K_2SO_4$$

Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

$$88{,}000\ g\ KMnO_4\ 98{,}0\ \% \cdot \frac{98{,}0\ g\ KMnO_4}{100\ g\ KMnO_4\ 98{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ KMnO_4}{158{,}1\ g\ KMnO_4} = 0{,}546\ mol\ KMnO_4$$

$$20{,}736\ g\ C_2H_6O \cdot \frac{1\ mol\ C_2H_6O}{46{,}0\ g\ C_2H_6O} = 0{,}451\ mol\ C_2H_6O$$

La relación molar entre ambas sustancias:

$$\frac{0{,}546\ mol\ KMnO_4}{0{,}451\ mol\ C_2H_6O} = 1{,}21$$

Como la relación molar es menor que 1,33 quiere decir que queda C_2H_6O sin reaccionar, por tanto, el limitante es $KMnO_4$ que determina la cantidad de $C_2H_4O_2$ que se forma.

$$0{,}546\ mol\ KMnO_4 \cdot \frac{3\ mol\ C_2H_4O_2}{4\ mol\ KMnO_4} \cdot \frac{60{,}0\ g\ C_2H_4O_2}{1\ mol\ C_2H_4O_2} = 24{,}6\ g\ C_2H_4O_2$$

d) Dibuje la estructura de Lewis del ácido carboxílico obtenido en el apartado anterior y nómbrelo.

El ácido carboxílico que se corresponde con la fórmula molecular $C_2H_4O_2$ es el ácido acético o etanoico, CH_3-COOH, y la estructura de Lewis de la molécula es:

Dicho ácido carboxílico se puede considerar como un ácido débil y con él se prepara una disolución 0,100 M. Se toman 25,0 mL de esta disolución y se valoran con una disolución de hidróxido de sodio 0,150 M. En el punto de equivalencia el pH de la disolución es de 8,76. Suponiendo que los volúmenes son aditivos.
e) Calcule el volumen de la disolución de hidróxido de sodio 0,150 M consumido para alcanzar al punto de equivalencia.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre ácido acético e hidróxido de sodio es:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando CH_3COOH con NaOH:

$$25{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH} = 2{,}50\ \text{mmol NaOH}$$

$$2{,}50\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}150\ \text{M}}{0{,}150\ \text{mmol NaOH}} = 16{,}7\ \text{mL NaOH}\ 0{,}150\ \text{M}$$

f) Determine el valor de la constante de disociación ácida, K_a, del ácido carboxílico.

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, formado en el apartado anterior se encuentra completamente ionizado según la siguiente ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

▪ El ion Na^+ es la especie conjugada de la base fuerte NaOH que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidroliza produciendo iones OH^- según la siguiente ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad del ion acetato es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] = c - [OH^-]$$

siendo c la concentración inicial de $NaCH_3COO$.

La expresión de la constante queda como:

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

A partir del pH de la disolución se obtiene el valor de $[OH^-]$:

$$\text{pOH} = 14{,}0 - 8{,}76 = 5{,}24 \quad \longrightarrow \quad [OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-5{,}24} = 5{,}75 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Suponiendo volúmenes aditivos, el valor de la concentración de la disolución de sal es:

$$c = \frac{2{,}50\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{(25{,}0 + 16{,}7)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ NaCH_3COO}{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH} = 0{,}0600\ \text{M}$$

El valor de la constante K_b es:

$$K_b = \frac{(5{,}75 \cdot 10^{-6})^2}{0{,}0600 - (5{,}75 \cdot 10^{-6})} = 5{,}52 \cdot 10^{-10}$$

La relación entre la constante de basicidad (hidrólisis) del acetato y la constante de acidez del ácido acético viene dada por la siguiente expresión:

$$K_{\mathrm{b}\,(CH_3COO^-)} = \frac{K_{\mathrm{w}}}{K_{\mathrm{a}\,(CH_3COOH)}}$$

El valor de la constante de acidez del ácido acético, K_{a}, es:

$$K_{\mathrm{a}\,(CH_3COOH)} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{5{,}52\cdot10^{-10}} = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

PROBLEMAS de la XXVII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Oviedo, 25-27 abril 2014)

71. Las baterías plomo-ácido utilizadas en los automóviles están constituidas por un conjunto de rejillas, fabricadas con una aleación de plomo, calcio, plata y estaño, que actúan como armazón y soporte de los materiales activos y son conductoras de la corriente eléctrica. En la fabricación de la batería, estas rejillas se impregnan con una pasta de óxido de plomo(IV), se introducen en separadores de PVC o PE y se distribuyen en grupos que se introducen en la caja de la batería, a la que se añade el electrólito formado por ácido sulfúrico y agua en proporción 1:3. En el proceso de carga de la batería se generan dos tipos de electrodos: uno representado por el par $PbSO_4|Pb$ y el otro por el par $PbO_2|PbSO_4$.
(Datos. $E°$ $(PbSO_4|Pb) = -0{,}359$ V; $E°$ $(PbO_2|PbSO_4) = +1{,}691$ V).
a) Indique el ánodo y el cátodo de la batería y la reacción química global que tendrá lugar durante el funcionamiento espontáneo de la batería.

Una pila voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la célula, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$. Por tanto:

▪ Cátodo, el electrodo con mayor potencial, $PbO_2 \,|\, PbSO_4$, ($E° = +1{,}691$ V). En él tiene lugar la semirreacción de reducción, siendo el PbO_2, el oxidante, la especie que se reduce:

$$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E°_{\text{cátodo}} = +1{,}691\text{ V}$$

▪ Ánodo, el electrodo con menor potencial, $PbSO_4 \,|\, Pb$, ($E° =$ -0,359 V). En él tiene lugar la semirreacción de oxidación, siendo el Pb, el reductor, la especie que se oxida:

$$Pb(s) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \qquad E°_{\text{ánodo}} = +0{,}359\text{ V}$$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 4\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E°_{\text{batería}} = 2{,}05\text{ V}$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\,SO_4^{2-}$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,H_2SO_4(aq) \rightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \qquad E°_{\text{batería}} = 2{,}05\text{ V}$$

b) Calcule el potencial estándar de la batería y la cantidad de sulfato de plomo(II) que se formará cuando la batería produzca 48.244 C.

El potencial estándar de la batería, que ya se ha calculado en el apartado anterior, también se puede calcular mediante la expresión:

$$E°_{\text{batería}} = E°_{\text{cátodo}} - E°_{\text{ánodo}}$$

Aplicado a esta batería:

$$E°_{\text{batería}} = E°_{PbO_2\,|\,PbSO_4} - E°_{PbSO_4\,|\,Pb} = (1{,}691\text{ V}) - (-0{,}359\text{ V}) = 2{,}05\text{ V}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la de sustancia depositada en los electrodos:

$$48.244\text{ C} \cdot \frac{1\text{ mol e}^-}{96.485\text{ C}} \cdot \frac{1\text{ mol }PbSO_4}{2\text{ mol e}^-} \cdot \frac{303{,}2\text{ g }PbSO_4}{1\text{ mol }PbSO_4} = 75{,}80\text{ g }PbSO_4$$

Como el $PbSO_4$ se forma forma simultáneamente en ambos electrodos, la cantidad obtenida será el doble de la calculada anteriormente, $2 \cdot (75{,}80\text{ g }PbSO_4) = 151{,}6\text{ g }PbSO_4$.

c) En el proceso de fabricación de estas baterías se originan aguas residuales que contienen 180 ppm de Pb^{2+}, que es necesario eliminar antes de realizar su vertido. Un procedimiento para realizar esta eliminación es precipitar de forma estequiométrica el Pb mediante tratamiento con carbonato de sodio. Calcule la cantidad de lodos (de composición 40,0 % de $PbCO_3$ y 60,0 % de agua), que se originarán en el tratamiento de un metro cúbico de agua residual.

Teniendo en cuenta que:

$$180 \text{ ppm de } Pb^{2+} \rightarrow 180 \text{ mg de} Pb^{2+}/\text{L agua}$$

La cantidad de Pb^{2+}, expresada en moles, contenida en un m^3 de agua residual es:

$$1\ m^3 \text{ agua} \cdot \frac{180 \text{ mg } Pb^{2+}}{1 \text{ L agua}} \cdot \frac{10^3 \text{ L agua}}{1\ m^3 \text{ agua}} \cdot \frac{1 \text{ g } Pb^{2+}}{10^3 \text{ mg } Pb^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Pb^{2+}}{207{,}2 \text{ g } Pb^{2+}} = 0{,}869 \text{ mol } Pb^{2+}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Pb^{2+} y Na_2CO_3 es:

$$Pb^{2+}(aq) + Na_2CO_3(s) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + PbCO_3(s)$$

Relacionando Pb^{2+} con $PbCO_3$ y lodo:

$$0{,}869 \text{ mol } Pb^{2+} \cdot \frac{1 \text{ mol } PbCO_3}{1 \text{ mol } Pb^{2+}} \cdot \frac{267{,}2 \text{ g } PbCO_3}{1 \text{ mol } PbCO_3} \cdot \frac{100 \text{ g lodo}}{40{,}0 \text{ g } PbCO_3} = 580 \text{ g lodo}$$

Calcule la concentración de Pb^{2+} residual, en ppm, que permanecerá disuelta en el agua después del tratamiento descrito en el apartado anterior.
(Dato. K_s ($PbCO_3$) = $7{,}4 \cdot 10^{-14}$).

El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbCO_3(s)$ es:

$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

En el equilibrio se cumple que:

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$$

siendo s la solubilidad molar del $PbCO_3$ a 25 °C.

El valor de la solubilidad molar es:

$$7{,}4 \cdot 10^{-14} = s^2 \qquad \rightarrow \qquad s = 2{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades se obtiene la concentración de Pb^{2+} en el agua después del tratamiento:

$$\frac{2{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol } Pb^{2+}}{\text{L}} \cdot \frac{207{,}2 \text{ g } Pb^{2+}}{1 \text{ mol } Pb^{2+}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg } Pb^{2+}}{1 \text{ g } Pb^{2+}} = 0{,}056 \text{ ppm } Pb^{2+}$$

72. En España, al terminar la guerra civil (1939), debido a las dificultades de abastecerse de petróleo en el mercado mundial, se extendió el uso de gasógeno. Se trataba de un dispositivo que se colocaba en algún lugar de un coche (o en un carrito accesorio) y que permitía obtener el gas de gasógeno, o gas pobre, mediante una gasificación de biomasa sólida (leña o residuos agrícolas, con un contenido en humedad inferior al 20 %), realizada haciendo pasar una pequeña cantidad de aire, a gran velocidad, a través de la biomasa en combustión.

El oxígeno del aire reacciona con el carbono contenido en la biomasa proporcionando CO y CO_2; este último se reduce a su vez a CO en contacto con la biomasa incandescente. Por su parte, el vapor de agua procedente de la humedad del combustible se disocia produciendo hidrógeno y liberando oxígeno, el cual se combina con el carbono para producir más óxidos de carbono. También se obtienen hidrocarburos (principalmente metano) y, al emplearse aire, el contenido en nitrógeno del gas formado es elevado. En resumen, se obtiene un gas denominado gas de gasógeno, debido a su reducido poder calorífico (3,4 a 5,4 MJ/m^3) pero que se puede usar para mover un motor.

Desde el punto de vista químico, una vez generado el dióxido de carbono, con el carbón a alta temperatura se establece el equilibrio:

[1] $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$ K_p (727 K) = 1,65 atm.

(Datos. Composición mayoritaria del aire seco en volumen: 21,0 % de O_2 y 79,0 % de N_2)

Sustancia	CO(g)	CO_2(g)	$CaCO_3$(s)	CaO(s)	C(grafito)	O_2(g)
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–110,5	–393,5	–1.207	–635	—	—
$S°$ (J K^{-1} mol^{-1})	197,6	213,79	—	—	5,69	205,0

a) Escriba las reacciones de formación de los dos posibles óxidos de carbono que se forman en la reacción del carbono con un mol de dioxígeno (en condiciones estándar).

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la reacción del C con un mol de O_2 son, respectivamente:

(A) $2\ C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)$

(B) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

b) Calcule $\Delta_r G°$ para ambas reacciones en función de la temperatura (suponiendo que los valores de $\Delta_r H°$ y $\Delta_r S°$ son independientes de la temperatura).

La energía de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

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

■ Reacción A:

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

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(CO) = 2\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}} = -221{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta las entalpías del C(s) y O_2(g) ya que, por convenio,sus valores son nulos.

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta:

$$\Delta S^\circ = 2\, S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{O}_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}6\ \text{J}}{\text{mol CO K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}69\ \text{J}}{\text{mol C K}}\right) + \left(1\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{mol O}_2\ \text{K}}\right) = 188\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta_A G^\circ = (-221{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(188\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -221{,}0 - 0{,}188\, T\ \text{kJ mol}^{-1}$$

■ Reacción B:

La entalpía de la reacción es:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = 1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}} = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta las entalpías del C(s) y O_2(g) ya que, por convenio,sus valores son nulos.

La entropía de la reacción es:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{O}_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{213{,}79\ \text{J}}{\text{mol CO}_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}69\ \text{J}}{\text{mol C K}}\right) - \left(1\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{mol O}_2\ \text{K}}\right) = 3{,}10\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs es:

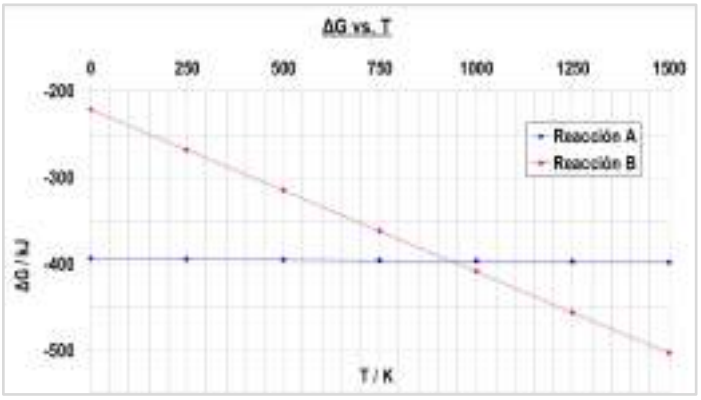
$$\Delta_B G^\circ = (-393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(3{,}10\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot T\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = (-393{,}5 - 0{,}00310\, T)\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Represente gráficamente $\Delta_r G^\circ$ de las reacciones A y B frente a la temperatura en el intervalo desde 500 a 1.500 K interpretando la gráfica obtenida.

Dando valores a T entre 500 y 1.500 K en las expresiones anteriores se obtiene la siguiente tabla de datos:

T / K	0	250	500	750	1.000	1.250	1.500
$\Delta_A G^\circ$ / kJ	–221,0	–268,0	–314,9	–361,9	–408,8	–455,8	–502,7
$\Delta_B G^\circ$ / kJ	–393,5	–394,3	–395,1	–395,8	–396,6	–397,4	–398,2

Representando $\Delta_r G^\circ$ frente a T se obtiene la siguiente gráfica, y de la misma se deduce que:



■ ambas reacciones son espontáneas a cualquier temperatura ($\Delta_r G^\circ < 0$)

■ a partir de 934 K la reacción B se hace más espontánea que la reacción A:

$$\Delta_A G^\circ = \Delta_B G^\circ$$

$$(-221{,}0 - 0{,}188\, T) = (-393{,}5 - 0{,}0031\, T)$$

d) Estudie la variación de la espontaneidad de la reacción:
$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$
en función de la temperatura, e indique el intervalo de temperatura en que será espontánea.

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la reacción de C(s) con un mol de $O_2(g)$ son, respectivamente:

$2\ C(s) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$ $\qquad \Delta_A G° = -221{,}0 - 0{,}188\ T\ \text{kJ mol}^{-1}$

$C(s) + O_2(g) \leftrightarrows CO_2(g)$ $\qquad \Delta_B G° = -393{,}5 - 0{,}00310\ T\ \text{kJ mol}^{-1}$

Restando ambas reacciones, (A – B), se obtiene la reacción global:

$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrows 2\ CO(g)$ $\qquad \Delta_r G° = 172{,}5 - 0{,}185\ T\ \text{kJ mol}^{-1}$

En el equilibrio se cumple que $\Delta_r G = 0$:

$$T = \frac{172{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}}{0{,}185\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 932\ \text{K}$$

Se trata de una reacción no espontánea a 298 K en la que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, (aumenta el desorden)

lo que hace que el valor de $\Delta G° > 0$. La reacción se hace espontánea a temperaturas altas, $T > 932$ K, ya que, ΔG se vuelve negativo.

e) Determine la composición del gas de gasógeno que se obtiene al hacer pasar, a la presión de 1 atm y con una temperatura exterior de 25 °C, una corriente de aire seco de 100 L s^{-1} a través del carbón al rojo suponiendo que, inicialmente, la reacción del oxígeno con carbón para formar dióxido de carbono es estequiométrica, de forma que se consume todo el oxígeno que entra en el reactor.

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire, O_2 y N_2 en el reactor es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 100\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 4{,}09\ \text{mol aire}$$

$$4{,}09\ \text{mol aire} \cdot \frac{21{,}0\ \text{mol O}_2}{100\ \text{mol aire}} = 0{,}859\ \text{mol O}_2 \qquad 4{,}09\ \text{mol aire} \cdot \frac{79{,}0\ \text{mol N}_2}{100\ \text{mol aire}} = 3{,}23\ \text{mol N}_2$$

Como la conversión de O_2 en CO_2 es estequiométrica, el número de moles de este último gas es el mismo que el de O_2. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO_2	CO
n_{inicial}	0,859	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2\ x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0{,}859 - x$	$2\ x$
n_{total}	$(0{,}859 - x) + 2\ x + 3{,}23 = (4{,}09 + x)$	

En el número total de moles de gaseosos se incluye los moles de N_2 presentes en la cantidad de aire usado.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de la constante queda como:

$$K_p = \frac{(p\, y_{CO})^2}{p\, y_{CO_2}} = p\frac{(y_{CO})^2}{y_{CO_2}}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p y teniendo en cuenta que $p = 1$ atm:

$$1{,}69 = \frac{\left(\frac{2x}{4{,}09 + x}\right)^2}{\left(\frac{0{,}859 - x}{4{,}09 + x}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}645 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$n_{CO} = 2 \cdot (0{,}645 \text{ mol}) =$ 1,29 mol CO

$n_{CO_2} = (0{,}859 - 0{,}645) \text{ mol} =$ 0,214 mol CO_2

$n_{N_2} =$ 3,23 mol N_2

Expresado como fracción molar y porcentaje en moles:

$$y_{CO} = \frac{1{,}29 \text{ mol CO}}{(4{,}09 + 0{,}645) \text{ mol mezcla}} = 0{,}272 \quad \rightarrow \quad 27{,}2 \text{ \% CO}$$

$$y_{CO_2} = \frac{0{,}214 \text{ mol } CO_2}{(4{,}09 + 0{,}645) \text{ mol mezcla}} = 0{,}0452 \quad \rightarrow \quad 4{,}52 \text{ \% } CO_2$$

$$y_{N_2} = \frac{3{,}231 \text{ mol } N_2}{(4{,}09 + 0{,}645) \text{ mol mezcla}} = 0{,}682 \quad \rightarrow \quad 68{,}2 \text{ \% } CO_2$$

f) Explique cómo podría mejorar el rendimiento del proceso.

Para mejorar el rendimiento del proceso es preciso hacer cambios que desplacen el equilibrio hacia la derecha.

El principio de Le Châtelier (1884) 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 disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de CO.

■ Si se extrae CO del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

■ Si se introduce O_2, es decir CO_2, en el reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

■ Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, en el sentido en el que se consuma calor. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de CO.

El dióxido de carbono es una fuente de confort (si no fuese por el efecto invernadero las temperaturas serían muchísimo más bajas que en la actualidad) pero, debido al consumo de combustibles derivados del petróleo en la calefacción de los edificios, en el transporte, etc., la producción de CO_2 se ha disparado con lo que el efecto invernadero antropogénico ha aumentado notablemente. En los últimos años, en España (y en todo el mundo), para minimizar este efecto, se están desarrollando planes de investigación para "capturar" el CO_2.

Uno de estos proyectos se desarrolla en la central térmica de "La Pereda" (situada a 9 km de Oviedo). Su principal objetivo es capturar el dióxido de carbono mediante reacción con óxido de calcio a temperatura elevada, a la cual se alcanza el equilibrio:

[2] $CO_2(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$ $K(835\ °C) = 1{,}013$

En los estudios previos, han logrado "capturar" diariamente 8 t de CO_2 con un rendimiento del 90 %.

g) En este equilibrio, la presión del dióxido de carbono a 700 °C es de 0,030 atm y a 950 °C es de 2,41 atm. Calcule la entalpía de ese proceso a partir de los datos indicados y compárela con la obtenida a partir de datos termodinámicos.

■ De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CaCO_3) - [\Delta_f H°(CaO) + \Delta_f H°(CO_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CaCO_3 \cdot \frac{-1.207\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CaCO_3}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CaO \cdot \frac{-635\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CaO}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) = -178{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

■ Otra forma de calcular la entalpía de la reacción es a partir de la ecuación de van't Hoff (1884), que relaciona la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p de la reacción [2] es:

$$K_p = \frac{1}{p_{CO_2}}$$

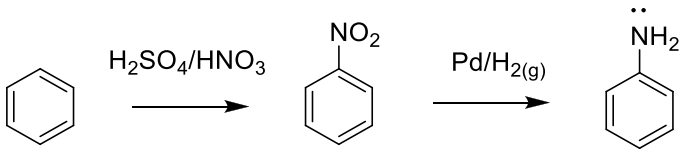
Sustituyendo los valores dados se puede calcular el valor de $\Delta H°$ de la reacción [2]:

$$\ln\frac{\left(\frac{1}{2{,}41}\right)}{\left(\frac{1}{0{,}030}\right)} = \frac{\Delta H°}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(700 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(950 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -173{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

Los valores de la entalpía obtenidos por ambos métodos son concordantes.

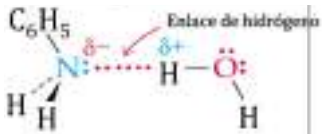
73. Por medio de la reacción de dióxido de nitrógeno con agua puede obtenerse ácido nítrico (hidroxidodioxidonitrógeno), regenerándose monóxido de nitrógeno. Entre otras aplicaciones, el ácido nítrico se emplea en la síntesis del compuesto orgánico anilina (fenilamina) como se muestra en el siguiente esquema:



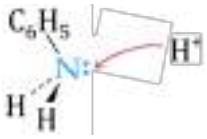
La anilina es usada para fabricar una amplia variedad de productos como por ejemplo la espuma de poliuretano, productos químicos agrícolas, pinturas sintéticas, antioxidantes, estabilizadores para la industria del caucho, herbicidas, barnices y explosivos.
a) A partir de la fórmula estructural de la anilina justifique: la solubilidad en agua de la anilina (3,60 g de anilina en 100 mL de agua) y su comportamiento como base débil.

La anilina es una amina primaria. El grupo fenilo es no-polar, pero el grupo amino es polar. En particular, debido a la elevada electronegatividad del nitrógeno, los enlaces N—H del grupo amino están fuertemente polarizados.

El grupo amino cumple el requisito para formar enlaces de hidrógeno, que es que este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.



Esto justifica el carácter parcialmente hidrófilo y la solubilidad de la anilina en el agua.



Además, el átomo de nitrógeno tiene un par de electrones solitario, por lo que puede aceptar un protón y formar un enlace covalente N—H explicando así su reactividad como base de Brønsted-Lowry.

b) Una alícuota de 50,0 mL de una disolución saturada de anilina se diluye con agua destilada hasta un volumen final de 250,0 mL. Calcule el pH de la disolución resultante y el grado de protonación de la anilina.
(Dato. pK_b (anilina) = 9,42).

La solubilidad molar de la anilina es:

$$\frac{3{,}60\ \text{g}\ C_6H_5NH_2}{100\ \text{mL}\ H_2O}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ C_6H_5NH_2}{93{,}0\ \text{g}\ C_6H_5NH_2}\cdot\frac{10^3\ \text{mL}\ H_2O}{1\ \text{L}\ H_2O}=0{,}387\ \text{M}$$

La concentración molar de la disolución resultante al diluir la alícuota de anilina es:

$$c=\frac{50\ \text{mL}\ C_6H_5NH_2\ 0{,}387\ \text{M}}{250\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{0{,}387\ \text{mmol}\ C_6H_5NH_2}{1\ \text{mL}\ C_6H_5NH_2\ 0{,}387\ \text{M}}=7{,}74\cdot10^{-2}\ \text{M}$$

La constante de basicidad de la anilina es:

$$pK_b=9{,}42\quad\rightarrow\quad K_b=10^{-pK_b}=3{,}80\cdot10^{-10}$$

El $C_6H_5NH_2$ es una base débil y la ecuación química correspondiente a su ionización (protonación) en disolución acuosa es:

$$C_6H_5NH_2(aq)+H_2O(l)\leftrightarrows C_6H_5NH_3^+(aq)+OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+]\,[OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[C_6H_5NH_3^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [C_6H_5NH_2] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

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

Como se cumple que:

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

con lo que la ecuación anterior queda simplificada a:

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

Los valores de $[OH^-]$, pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$[OH^-] = \sqrt{(3{,}80\cdot10^{-10}) \cdot (7{,}74\cdot10^{-2})} = 5{,}42\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(5{,}42\cdot10^{-6}) = 5{,}27 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 5{,}27 = 8{,}73$$

El grado de ionización (protonación de la amina) es:

$$\alpha = \frac{5{,}42\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(protonado)}}{7{,}74\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)}} = 7{,}00\cdot10^{-5} \qquad \rightarrow \qquad 7{,}00\cdot10^{-3}\ \%$$

c) Si se añade suficiente ácido clorhídrico para neutralizar al 50 % de la anilina presente en la disolución del apartado anterior. Calcule el pH de la disolución resultante de la neutralización parcial.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre $C_6H_5NH_2$ y HCl es:

$$C_6H_5NH_2(aq) + HCl(aq) \rightarrow C_6H_5NH_3^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Si se añade suficiente HCl para neutralizar el 50 % de $C_6H_5NH_2$, al final queda el 50 % restante de $C_6H_5NH_2$ que no ha sido neutralizado y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, un número igual de moles de $C_6H_5NH_3^+$ formado.

Se trata de una mezcla equimolecular de una base débil y una sal que contiene su ácido conjugado, se ha formado una disolución reguladora y el equilibrio a estudiar es:

$$C_6H_5NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	OH^-
c_{inicial}	c_b	c_s	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$c_b - x$	$c_s + x$	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{C_6H_5NH_3^+}]\,[\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{C_6H_5NH_2}]}$$

En el equilibrio se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$(c_\mathrm{b} - x) \approx c_\mathrm{b} \qquad \text{y} \qquad (c_\mathrm{s} + x) \approx c_\mathrm{s}$$

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_b = \frac{c_\mathrm{s}}{c_\mathrm{b}}\,[\mathrm{OH^-}]$$

Como para la disolución obtenida se cumple que, $c_\mathrm{b} = c_\mathrm{s}$, la ecuación anterior queda simplificada a:

$$K_\mathrm{b} = [\mathrm{OH^-}]$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene:

$$\mathrm{p}K_\mathrm{b} = \mathrm{pOH} = 9{,}42$$

El valor del pH de la disolución es:

$$\mathrm{pH} = 14{,}0 - \mathrm{pOH} = 14{,}0 - 9{,}42 = 4{,}58$$

74. Una joven estrella de los programas infantiles de televisión fue encontrada muerta en la habitación de su hotel. Su estilo de vida era saludable, su peso era de 50 kg, y su entusiasmo por hacer nuevas cosas era grande, pero el día de su fallecimiento le dolía la cabeza y se tomó una cápsula comprada en una farmacia próxima. Su extraña muerte está siendo investigada por un equipo de la policía científica que ha encontrado varias personas sospechosas:
¿Cuál o cuáles de los sospechosos podrían ser responsables de la muerte de la estrella infantil? Justifique en cada caso la respuesta.
Sospechoso 1: Este sospechoso se ha confesado autor del crimen. Es un viejo rival cuyos programas han ido perdiendo audiencia debido al ascenso de nuestra joven estrella. Según su relato, había leído que el bario en su forma iónica era altamente tóxico y le suministró a la joven sulfato de bario disuelto en un vaso de agua. La policía ha calculado que pudo ingerir unos 100 mL de esta disolución. La dosis letal para esta persona es de 0,8 g de $Ba^{2+}(aq)$. La constante del producto de solubilidad del sulfato de bario es $1{,}05\cdot10^{-10}$.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaSO_4(s)$ es:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, K_s, de esta reacción es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Llamando s a la solubilidad molar del $BaSO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}05\cdot10^{-10} = s^2 \qquad \rightarrow \qquad s = 1{,}02\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La cantidad de Ba^{2+} que se disuelve en 100 mL de agua es:

$$100\ \text{mL} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} \cdot \frac{1{,}02\cdot10^{-5}\ \text{mol Ba}^{2+}}{\text{L}} \cdot \frac{137{,}3\ \text{g Ba}^{2+}}{1\ \text{mol Ba}^{2+}} = 1{,}40\cdot10^{-4}\ \text{g Ba}^{2+}$$

Esta cantidad es sensiblemente inferior a la necesaria para envenenar (0,8 g), por tanto, el sospechoso 1 miente y no es responsable de la muerte de la joven estrella.

Sospechoso 2: Es un hombre de mediana edad que ha dicho no utilizar cosméticos, pero cuya ropa contiene restos de maquillaje. Un análisis espectroscópico del maquillaje hallado en la ropa del sospechoso, da lugar a señales cuyas frecuencias han sido: $1{,}2\cdot10^{15}$ Hz, $1{,}34\cdot10^{15}$ kHz, $1{,}9\cdot10^{17}$ MHz y $1{,}34\cdot10^{15}$ Hz. La víctima solía llevar un maquillaje blanco perlado característico. El efecto del blanco perlado en cosmética lo confiere el compuesto de bismuto BiOCl. La policía sabe que el bismuto se puede detectar porque presenta una línea característica a 2.231 Å.
(Dato. Velocidad de la luz = $2{,}99\cdot10^8$ m s^{-1}).

La relación entre la frecuencia y la longitud de onda de una radiación electromagnética viene dada por la ecuación:

$$c = \lambda\,\nu$$

La frecuencia correspondiente a la línea del bismuto que contiene el maquillaje de la víctima es:

$$\nu = \frac{2{,}99\cdot10^8\ \text{m s}^{-1}}{2.231\ \text{Å}} \cdot \frac{1\ \text{Å}}{10^{-10}\ \text{m}} = 1{,}34\cdot10^{15}\ \text{Hz}$$

En la siguiente tabla se muestran las frecuencias y longitudes de onda de las diferentes líneas propuestas en el enunciado:

Señal	λ / Å	ν / Hz
$1{,}2\cdot10^{15}$ Hz	2.500	$1{,}2\cdot10^{15}$
$1{,}34\cdot10^{15}$ kHz	2,24	$1{,}34\cdot10^{18}$
$1{,}9\cdot10^{17}$ MHz	$1{,}58\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{23}$
$1{,}34\cdot10^{15}$ Hz	2.239	$1{,}34\cdot10^{15}$

Como se puede observar, una de las cuatro señales coincide con la línea correspondiente al maquillaje, por tanto, el sospechoso 2, que su ropa contiene restos de maquillaje, podría ser responsable de la muerte de la joven estrella.

Sospechoso 3: La policía ha encontrado en casa de una amiga de la víctima una botella sin etiqueta que contiene un líquido sospechoso. Un análisis elemental de 5,0 g del líquido revela que está formado por 1,935 g de carbono, 0,484 g de hidrógeno y 2,581 g de oxígeno. Al mezclar 5 g de ese líquido con 100 mL de agua se observa que la temperatura de congelación de la muestra es –1,5 °C. La policía sabe que 6,84 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 200 mL de agua solidifican a –0,186 °C y que el etilenglicol (1,2-etanodiol) es un líquido anticongelante muy tóxico.
(Dato. Densidad del agua = 1,00 g mL^{-1}).

Para facilitar los cálculos y evitar problemas con redondeos es preferible determinar previamente la masa molar de la sustancia. Esta puede obtenerse a partir de la expresión que relaciona la variación de temperatura de congelación de la disolución con la concentración molal de la misma:

$$\Delta T = K_f\, m$$

Para este cálculo es necesario conocer el valor de la constante crioscópica del agua, K_f, lo que se hace a partir de los datos proporcionados para la disolución de sacarosa:

$$K_f = \frac{[0-(-0{,}186)]\text{°C}}{\frac{6{,}84\text{ g }C_{12}H_{22}O_{11}}{200\text{ mL }H_2O}\cdot\frac{1\text{ mol }C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\text{ g }C_{12}H_{22}O_{11}}\cdot\frac{1\text{ mL }H_2O}{1{,}00\text{ g }H_2O}\cdot\frac{10^3\text{ g }H_2O}{1\text{ kg }H_2O}} = 1{,}86\text{ °C kg mol}^{-1}$$

La masa molar de la sustancia sospechosa X es:

$$[0-(-1{,}5)]\text{°C} = 1{,}86\frac{\text{°C kg}}{\text{mol}}\cdot\frac{5{,}0\text{ g X}}{100\text{ mL }H_2O}\cdot\frac{1\text{ mol X}}{M\text{ g X}}\cdot\frac{1\text{ mL }H_2O}{1{,}00\text{ g }H_2O}\cdot\frac{10^3\text{ g }H_2O}{1\text{ kg }H_2O} \quad\rightarrow\quad M = 62\text{ g mol}^{-1}$$

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

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{1{,}935\text{ g C}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}}\cdot\dfrac{62\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{0{,}484\text{ g H}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}}\cdot\dfrac{62\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 6\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}}\\[2ex]\dfrac{2{,}581\text{ g O}}{100\text{ g X}}\cdot\dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}}\cdot\dfrac{62\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}}\end{array}\right\} \rightarrow \text{fórmula molecular: } C_2H_6O_2$$

Como se puede observar, la fórmula molecular obtenida para el líquido sospechoso contenido en la botella de agua coincide con la del etilenglicol, $CH_2OH–CH_2OH$, ($C_2H_6O_2$), por tanto, el sospechoso 3 podría ser responsable de la muerte de la joven estrella.

<u>Sospechoso 4</u>: La policía analizó las cápsulas que compró la joven en la farmacia y encontró que estaban contaminadas con cianuro de potasio, probablemente debido a un error de fabricación. En el estómago de la joven, de 800 mL de capacidad, se encontró una disolución $4{,}80\cdot10^{-5}$ M de cianuro de potasio. La policía sabe que la DL_{50} (dosis letal para el 50 % de los sujetos ensayados) del cianuro del potasio en ratas es 50 mg por kilogramo de masa corporal y que se puede suponer que en los humanos es similar.

La cantidad de KCN contenida en el estómago de la víctima es:

$$800\ \text{mL}\cdot\frac{4{,}80\cdot10^{-5}\ \text{mol KCN}}{\text{L}}\cdot\frac{65{,}1\ \text{g KCN}}{1\ \text{mol KCN}}\cdot\frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}}=2{,}50\cdot10^{-3}\ \text{g KCN}$$

La dosis expresada como cantidad de veneno por kg es:

$$\frac{2{,}50\cdot10^{-3}\ \text{g KCN}}{50\ \text{kg}}\cdot\frac{10^3\ \text{mg KCN}}{1\ \text{g KCN}}=0{,}050\ \text{mg kg}^{-1}$$

Como se puede observar, la dosis de KCN encontrada en el cuerpo de la víctima es 10^3 veces inferior a la dosis letal, DL_{50}, por tanto, el sospechoso 4 no es responsable de la muerte de la joven estrella.

PROBLEMAS de la XXVIII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Madrid, 18 abril 2015)

75. El pentaóxido de dinitrógeno, conocido también como anhídrido nítrico, es un sólido de color blanco, altamente reactivo, que reacciona con el agua para producir ácido nítrico. En fase gaseosa, este compuesto puede dar lugar a diferentes reacciones de descomposición. Entre las más importantes se encuentra la siguiente:

$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g)$

a) Determine $\Delta_r H°$ de la reacción a 298,15 K a partir de la siguiente información:

Reacción A: $N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO(g) + \frac{3}{2} O_2(g)$ $\Delta H° = 223{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$

Reacción B: $NO_2(g) \rightarrow NO(g) + ½\ O_2(g)$ $\Delta H° = -57{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las ecuaciones termoquímicas propuestas se pueden reescribir de la forma siguiente:

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol} \cdot (223{,}7\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol} \cdot (57{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g) \qquad \Delta H° = 338\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) Calcule $\Delta_r G°$ y la constante de equilibrio de la reacción teniendo en cuenta que a 298,15 K la entropía de la reacción es $\Delta_r S° = 1{,}13\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

La energía de Gibbs de un proceso se calcula mediante la siguiente expresión:

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

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = 338\ \text{kJ mol}^{-1} - (298{,}15\ \text{K} \cdot 1{,}13\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = 1{,}09\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La expresión que relaciona la constante de equilibrio, K, con la energía de Gibbs, $\Delta G°$, es:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de K es:

$$K = \exp\left(-\frac{1{,}09\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (298{,}15\ \text{K})}\right) = 0{,}644$$

c) Se ha determinado que la cinética de descomposición del pentáoxido de dinitrógeno a 298,15 K, obteniéndose los siguientes resultados:

t (s)	0	100	200	300	400	500	650	800
$[N_2O_5]$ (M)	0,0200	0,0169	0,0142	0,0120	0,0101	0,0086	0,0081	0,0075

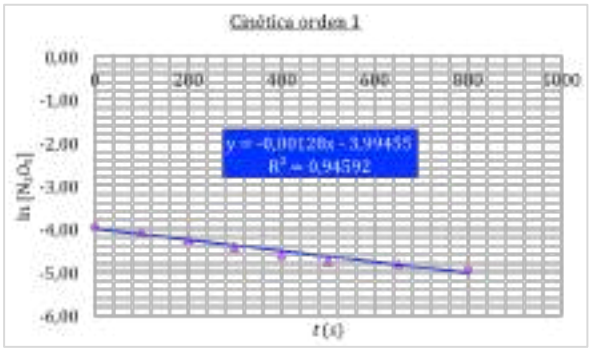
Calcule el orden de la reacción, su constante de velocidad y discuta si se mantiene o no el orden de la reacción a todas las concentraciones consideradas. Para ello puede ayudarse de una representación gráfica.

■ Suponiendo que se trata de una reacción de <u>orden 1</u>, la ecuación de velocidad integrada es:

$$\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -k\,t$$

De forma que si se representa ln $[N_2O_5]$ frente al tiempo debe obtenerse una recta cuya pendiente proporciona el valor de la constante de velocidad, k.

t (s)	0	100	200	300	400	500	650	800
ln $[N_2O_5]$	–3,91	–4,08	–4,25	–4,42	–4,60	–4,76	–4,82	–4,89

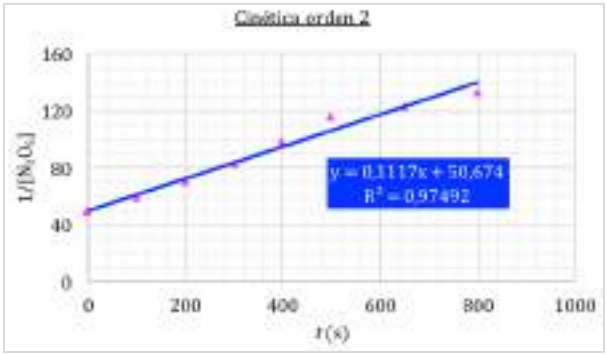


■ Suponiendo que se trata de una reacción <u>de orden 2</u>, la ecuación de velocidad integrada es:

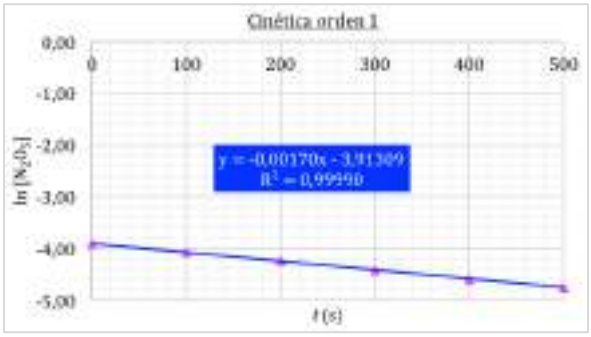
$$\frac{1}{[N_2O_5]} = \frac{1}{[N_2O_5]_0} + k\,t$$

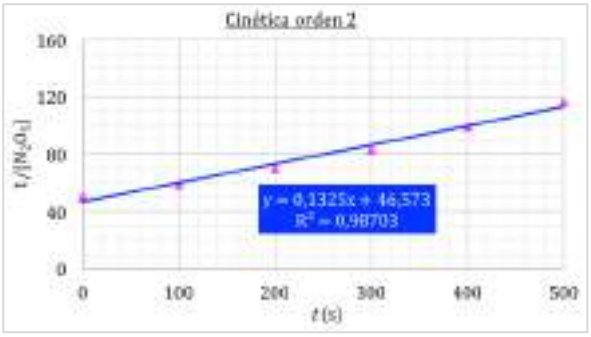
De forma que si se representa 1/ $[N_2O_5]$ frente al tiempo debe obtenerse una recta cuya pendiente proporciona el valor de la constante de velocidad, k.

t (s)	0	100	200	300	400	500	650	800
1/ $[N_2O_5]$	50,0	59,2	70,4	83,3	99,0	116	123	133



Como se observa en ambas representaciones gráficas, los dos últimos valores experimentales se salen de la tendencia por lo que si ambos se eliminan las gráficas quedan así:





Por tanto, a la vista de estas dos últimas representaciones gráficas se puede concluir que se trata de una cinética de orden 1 en la que no se mantiene dicho orden para tiempos superiores a 500 s.

La pendiente de la recta proporciona el valor de la constante de velocidad, $k = 1{,}70 \cdot 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

d) Calcule la energía de activación de la descomposición del pentáoxido de dinitrógeno a partir de los siguientes datos:

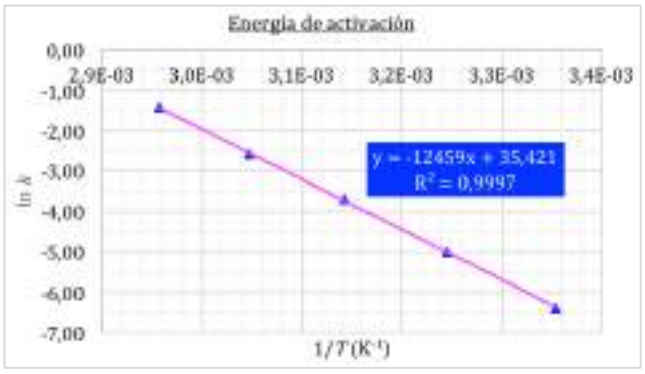
T(°C)	25	35	45	55	65
$k \cdot 10^3$ (s^{-1})	1,69	6,73	24,9	75,0	243

La ecuación de Arrhenius (1889) muestra la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura. Si se representa gráficamente el ln k frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente permite calcular la energía de activación de la reacción, E_A.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{E_\text{A}}{RT}$$

Transformando los datos propuestos:

$1/T$ (K^{-1})	$3{,}35 \cdot 10^{-3}$	$3{,}25 \cdot 10^{-3}$	$3{,}14 \cdot 10^{-3}$	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$
ln k	−6,38	−5,00	−3,69	−2,59	−1,41



De la pendiente de la recta se obtiene que:

$$\frac{E_\text{A}}{R} = 12.459\ K^{-1} \quad \rightarrow \quad E_\text{A} = (12.459\ \text{K}^{-1}) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = 104\ \text{kJ mol}^{-1}$$

También se puede obtener la energía de activación sustituyendo una pareja de valores constante de velocidad y temperatura en la ecuación de Arrhenius:

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

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{243\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{1{,}69\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_A}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(25+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(65+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene el mismo valor, $E_A = 104\ \text{kJ mol}^{-1}$

e) Utilizando los datos de los apartados anteriores determine la constante de velocidad para la reacción de formación del pentáoxido de dinitrógeno a 298,15 K.

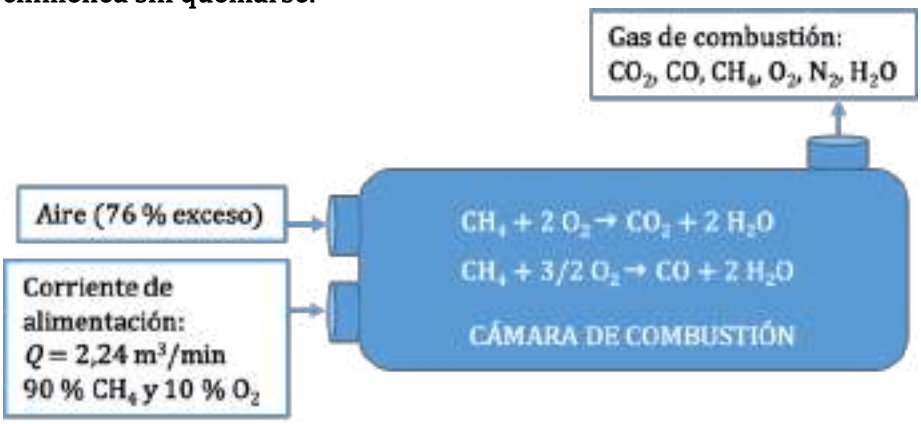
Desde el punto de vista cinético, la constante de equilibrio de la reacción puede escribirse en función de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa:

$$K = \frac{k_{\text{descomposición } N_2O_5}}{k_{\text{formación } N_2O_5}}$$

El valor de la constante de velocidad de la reacción de formación del N_2O_5 es:

$$0{,}644 = \frac{1{,}69\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{k_{\text{formación } N_2O_5}} \qquad \rightarrow \qquad k_{\text{formación } N_2O_5} = 2{,}62\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

76. En la industria química el agente de calefacción más comúnmente utilizado es el vapor de agua. Este se puede obtener en una caldera de vapor aprovechando el calor producido en la combustión de un combustible gaseoso como el metano.
Se desea producir vapor de agua alimentando a la cámara de combustión de una caldera una corriente gaseosa con un caudal de 2,24 m^3 min^{-1} (volumen medido en condiciones normales, 101.325 Pa y 273,15 K), con un 90,0 % y el 10,0 % de oxígeno. La mezcla se quema con un 76,0 % de exceso de aire. Sabiendo que el 80,0 % del metano se transforma en dióxido de carbono, el 15,0 % en monóxido de carbono y el resto sale por la chimenea sin quemarse.



Determine:
a) La cantidad de oxígeno por minuto que entra con el aire en la cámara de combustión. Tómese el aire como una mezcla con 21,0 % de O_2 y 79,0 % de N_2, en volumen.
b) La cantidad de oxígeno por minuto que sale por la chimenea.
c) La composición en % (*V*/*V*) del gas de combustión que sale por la chimenea.

Considerando que solo se trabaja con gases y que estos tienen comportamiento ideal y teniendo en cuenta la ley de las combinaciones volumétricas de Gay-Lussac (1808), todos los cálculos que se han de realizar en este problema serán en volumen y por minuto.

El volumen de cada componente en la corriente de alimentación es:

$$2{,}24\ m^3\ gas \cdot \frac{90{,}0\ m^3\ CH_4}{100\ m^3\ gas} = 2{,}02\ m^3\ CH_4 \qquad 2{,}24\ m^3\ gas \cdot \frac{10{,}0\ m^3\ O_2}{100\ m^3\ gas} = 0{,}224\ m^3\ O_2$$

■ Considerando que el 80,0 % del CH_4 inicial se transforma en CO_2 y el 15,0 % en CO, las cantidades de gases que se forman y de O_2 que se consume son:

$$2{,}02\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{80{,}0\ m^3\ CH_4\ (\text{trans.})}{100\ m^3\ CH_4\ (\text{total})} = 1{,}61\ m^3\ CH_4 \qquad 2{,}02\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{15{,}0\ m^3\ CH_4\ (\text{trans.})}{100\ m^3\ CH_4\ (\text{total})} = 0{,}302\ m^3\ CH_4$$

$$1{,}61\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{1\ m^3\ CO_2}{1\ m^3\ CH_4} = 1{,}61\ m^3\ CO_2 \qquad 0{,}302\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{1\ m^3\ CO}{1\ m^3\ CH_4} = 0{,}302\ m^3\ CO$$

$$1{,}61\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{2\ m^3\ H_2O}{1\ m^3\ CH_4} = 3{,}22\ m^3\ H_2O \qquad 0{,}302\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{2\ m^3\ H_2O}{1\ m^3\ CH_4} = 0{,}604\ m^3\ H_2O$$

$$1{,}61\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{2\ m^3\ O_2}{1\ m^3\ CH_4} = 3{,}22\ m^3\ O_2 \qquad 0{,}302\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{3\ m^3\ O_2}{2\ m^3\ CH_4} = 0{,}454\ m^3\ O_2$$

■ Considerando que hay un 5,0 % del CH_4 inicial que no se quema y sale con los gases de combustión:

$$2{,}02\ m^3\ CH_4 \cdot \frac{5{,}0\ m^3\ CH_4\ (\text{residual})}{100\ m^3\ CH_4\ (\text{total})} = 0{,}101\ m^3\ CH_4$$

■ Balance de O_2:

$$O_2\ \text{(necesario)} = O_2\ \text{(consumido en las combustiones)} - O_2\ \text{(que entra con el combustible)} =$$

$$= (3{,}22 + 0{,}454)\ \text{m}^3 - 0{,}224\ \text{m}^3 = 3{,}45\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(necesario)}$$

Considerando que para la combustión se suministra un exceso de aire del 76,0 %:

$$3{,}45\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(necesario)} \cdot \frac{76\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(exceso)}}{100\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(necesario)}} = 2{,}62\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(exceso)}$$

$$O_2\ \text{(total)} = O_2\ \text{(necesario)} + O_2\ \text{(en exceso)} = (3{,}45 + 2{,}62)\ \text{m}^3 = 6{,}07\ \text{m}^3\ O_2\ \text{(total)}$$

■ Balance de N_2:

$$6{,}07\ \text{m}^3\ O_2 \cdot \frac{79{,}0\ \text{m}^3\ N_2}{21{,}0\ \text{m}^3\ O_2} = 22{,}8\ \text{m}^3\ N_2$$

■ Balance de gases de combustión:

$$1{,}61\ \text{m}^3\ CO_2 + 0{,}302\ \text{m}^3\ CO + (3{,}22 + 0{,}604)\ \text{m}^3\ H_2O + 2{,}62\ \text{m}^3\ O_2 + 22{,}8\ \text{m}^3\ N_2 + 0{,}101\ \text{m}^3\ CH_4 =$$

$$= 31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas de combustión}$$

Expresando la composición de la mezcla como porcentaje en volumen:

$$\frac{1{,}61\ \text{m}^3\ CO_2}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 5{,}15\ \%\ CO_2$$

$$\frac{0{,}302\ \text{m}^3\ CO}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 0{,}966\ \%\ CO$$

$$\frac{0{,}101\ \text{m}^3\ CH_4}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 0{,}323\ \%\ CH_4$$

$$\frac{(3{,}22 + 0{,}604)\ \text{m}^3\ H_2O}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 12{,}2\ \%\ H_2O$$

$$\frac{22{,}8\ \text{m}^3\ N_2}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 72{,}9\ \%\ N_2$$

$$\frac{2{,}62\ \text{m}^3\ O_2}{31{,}3\ \text{m}^3\ \text{gas}} \cdot 100 = 8{,}38\ \%\ O_2$$

77. A un estudiante le entregan cuatro muestras líquidas diferentes (A, B, C y D) para determinar su composición cuantitativa. Al dirigirse al laboratorio se le extravía el listado donde se identifica cada una. La única información que recuerda es que los componentes podían ser:
hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o mezclas binarias compatibles de algunos de los anteriores.
Dado que no desea pedirle de nuevo el listado al profesor, decide identificar y cuantificar cada muestra realizando diferentes trabajos experimentales, utilizando para ello disoluciones patrones de HCl y KOH (ambas de concentración 0,1000 mol L^{-1}) y dos indicadores, fenolftaleína y anaranjado de metilo. A continuación, se presentan los resultados obtenidos por el estudiante que le permitieron identificar y cuantificar los componentes de cada muestra:

■ Muestra A

Se requieren 15,3 mL del ácido para valorar una alícuota de 10,0 mL de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador. Cuando a la disolución resultante de dicha valoración se le adiciona anaranjado de metilo y se continúa valorando, se consumen 33,2 mL más de ácido para alcanzar el punto final de esta segunda valoración.

■ Muestra B

Al adicionar fenolftaleína a una alícuota de 10,0 mL de la muestra se observa una coloración rosada. Cuando a continuación se adiciona anaranjado de metilo y se valora con el ácido, tiene lugar un cambio de color cuando el volumen consumido es 38,5 mL.

■ Muestra C

Se requieren 24,3 mL de ácido para valorar una alícuota de 10,0 mL de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador. Al tomar otra alícuota igual de la muestra y valorar usando anaranjado de metilo como indicador se utilizan 48,6 mL del ácido.

■ Muestra D

Al valorar con el ácido una alícuota de 10,0 mL de la muestra empleando fenolftaleína como indicador se consumen 40,0 mL. Al adicionar a continuación un exceso controlado de ácido, hervir, enfriar y valorar por retroceso con la disolución patrón de base, se encuentra que el volumen de álcali requerido coincide con el exceso de ácido que se había añadido.

Sobre la base de los datos que se le brindan, complete la siguiente tabla:

MUESTRA	Componente(s) en la muestra	Ecuación(es) de la(s) reacción(es) que ocurre(n) al valorar unsado como indicador: Fenolftaleína	Anaranjado de metilo	g/L de cada componente en la muestra
A				
B				
C				
D				

Datos. Tabla de intervalo de viraje de los indicadores.

Indicador	Intervalo de viraje (pH)	Color de la forma ácida	Color de la forma básica
Fenolftaleína	8,0 – 9,8	incoloro	rosa
Anaranjado de metilo	3,1 – 4,4	rojo	anaranjado

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones químicas que tienen lugar entre el HCl y las tres sustancias que pueden contener las cuatro muestras son:

■ con NaOH:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(aq)$$

El pH del punto de equivalencia de esta volumetría es 7, por lo tanto, el indicador apropiado para la misma es la fenolftaleína.

■ con Na_2CO_3:

$$HCl(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaHCO_3(aq)$$

El pH del punto de equivalencia de esta volumetría es mayor que 7, por lo tanto, el indicador apropiado para la misma es la fenolftaleína.

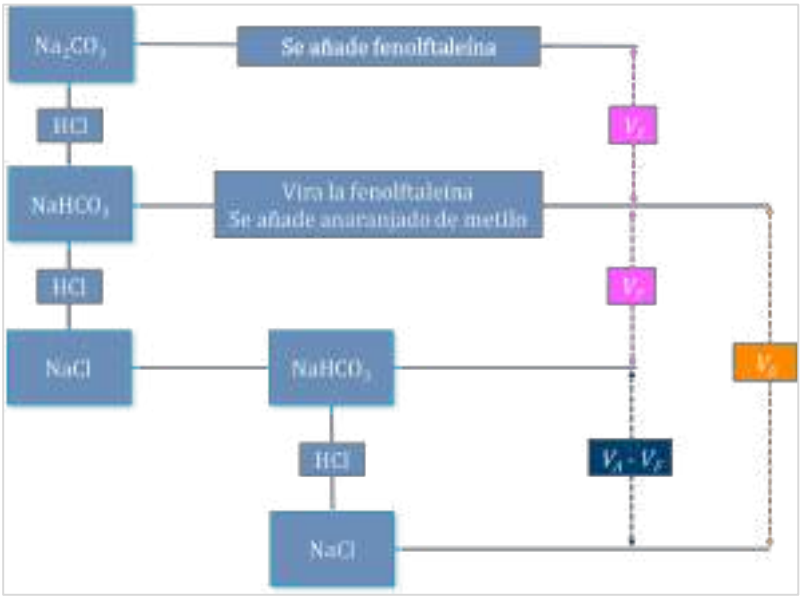
■ con $NaHCO_3$:

$$HCl(aq) + NaHCO_3(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2CO_3(aq)$$

El pH del punto de equivalencia de esta volumetría es menor que 7, por lo tanto, el indicador apropiado para la misma es el anaranjado de metilo.

■ Muestra A

Al ser el volumen consumido en volumetría con anaranjado de metilo como indicador (33,2 mL) mayor que el consumido en la que se utiliza la fenolftaleína (15,7 mL) quiere decir que la muestra A contiene una mezcla de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$. El esquema correspondiente a este proceso es:



■ Según el esquema del proceso, el volumen para neutralizar todo el Na_2CO_3 de la mezcla es:

$$2\,V_F = 2 \cdot 15{,}3\ \text{mL} = 30{,}6\ \text{mL}$$

■ Según el esquema del proceso, el volumen para neutralizar todo el $NaHCO_3$ de la mezcla es:

$$V_A - V_F = (33{,}2 - 15{,}3) = 17{,}9\ \text{mL}$$

Relacionando la cantidad de HCl consumido para neutralizar el Na_2CO_3 con cantidad de alícuota de muestra A se obtiene la concentración de esta sustancia en la misma:

$$\frac{30{,}6\ \text{mL HCl 0,1000 M}}{10{,}0\ \text{mL muestra A}} \cdot \frac{0{,}1000\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,1000 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } Na_2CO_3}{2\ \text{mmol HCl}} = 0{,}153\ \text{M}$$

Expresando esta concentración en g L^{-1}:

$$\frac{0{,}153\ \text{mol } Na_2CO_3}{1\ \text{L muestra A}} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g } Na_2CO_3}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} = 16{,}2\ \frac{\text{g } Na_2CO_3}{\text{L}}$$

Relacionando la cantidad de HCl consumido para neutralizar el $NaHCO_3$ con cantidad de alícuota de muestra A se obtiene la concentración de esta sustancia en la misma:

$$\frac{17{,}9\text{ mL HCl 0,1000 M}}{10{,}0\text{ mL muestra A}}\cdot\frac{0{,}1000\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,1000 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol NaHCO}_3}{1\text{ mmol HCl}}=0{,}179\text{ M}$$

Expresando esta concentración en g L^{-1}:

$$\frac{0{,}179\text{ mol NaHCO}_3}{1\text{ L muestra A}}\cdot\frac{84{,}0\text{ g NaHCO}_3}{1\text{ mol NaHCO}_3}=15{,}0\ \frac{\text{g NaHCO}_3}{\text{L}}$$

■ Muestra B

Como esta muestra se valora usando solo anaranjado de metilo como indicador (38,5 mL) quiere decir que la muestra B solo contiene $NaHCO_3$.

Relacionando la cantidad de HCl consumido para neutralizar el $NaHCO_3$ con cantidad de alícuota de muestra B se obtiene la concentración de esta sustancia en la misma:

$$\frac{38{,}5\text{ mL HCl 0,1000 M}}{10{,}0\text{ mL muestra B}}\cdot\frac{0{,}1000\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,1000 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol NaHCO}_3}{1\text{ mmol HCl}}=0{,}385\text{ M}$$

Expresando esta concentración en g L^{-1}:

$$\frac{0{,}385\text{ mol NaHCO}_3}{1\text{ L muestra A}}\cdot\frac{84{,}0\text{ g NaHCO}_3}{1\text{ mol NaHCO}_3}=32{,}3\ \frac{\text{g NaHCO}_3}{\text{L}}$$

■ Muestra C

Como el volumen consumido en la valoración de la muestra anaranjado de metilo como indicador (48,6 mL) es el doble del que se consume cuando se utiliza la fenolftaleína como indicador (24,3 mL), quiere decir que la muestra solo contiene Na_2CO_3.

Relacionando la cantidad de HCl consumido para neutralizar el Na_2CO_3 con cantidad de alícuota de muestra C se obtiene la concentración de esta sustancia en la misma:

$$\frac{48{,}6\text{ mL HCl 0,1000 M}}{10{,}0\text{ mL muestra C}}\cdot\frac{0{,}1000\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,1000 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2\text{ mmol HCl}}=0{,}243\text{ M}$$

Expresando esta concentración en g L^{-1}:

$$\frac{0{,}243\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1\text{ L muestra C}}\cdot\frac{106{,}0\text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}=25{,}8\ \frac{\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}}$$

■ Muestra D

Como la muestra se valora solo fenolftaleína como indicador y el exceso de ácido utilizado necesita un volumen idéntico de base (KOH) para su neutralización, quiere decir que la muestra D solo contiene NaOH.

Relacionando la cantidad de HCl consumido para neutralizar el NaOH con cantidad de alícuota de muestra D se obtiene la concentración de esta sustancia en la misma:

$$\frac{40{,}0\text{ mL HCl 0,1000 M}}{10{,}0\text{ mL muestra D}}\cdot\frac{0{,}1000\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,1000 M}}\cdot\frac{1\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mmol HCl}}=0{,}400\text{ M}$$

Expresando esta concentración en g L^{-1}:

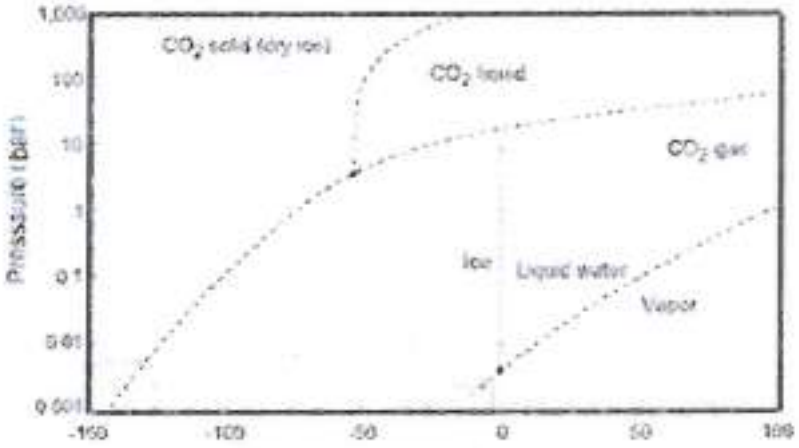
$$\frac{0{,}400\text{ mol NaOH}}{1\text{ L muestra D}}\cdot\frac{40{,}0\text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}=16{,}0\ \frac{\text{g NaOH}}{\text{L}}$$

PROBLEMAS de la XXIX OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Alcalá, 15-17 abril 2016)

78. LA ATMÓSFERA MARCIANA

El planeta Marte posee un ecuador y dos trópicos análogos al planeta Tierra. A su vez la eclíptica y la rotación marciana producen un ciclo de estaciones similares a las terrestres, con sus solsticios y equinoccios. Las condiciones ambientales que se producen entre las diferentes estaciones son bastantes drásticas debido a su escasa atmósfera. Los cambios de temperatura son especialmente importantes en los polos marcianos, ya que explican la variación en la composición de CO_2 en la atmósfera marciana. Concretamente, en el Polo Sur los cambios de temperatura entre las estaciones de invierno y verano van desde los –123 °C hasta 0 °C aproximadamente.

a) Sabiendo que la presión media de la atmósfera marciana es de 600 Pa. Responda a las siguientes preguntas sobre el CO_2 y H_2O en invierno y verano. (Tenga en cuenta que la escala de presión viene dada en escala logarítmica y que el punto triple del agua es 273,16 K y $6{,}11\cdot10^{-3}$ bar).



El CO_2 en Marte puede estar:

- **estado líquido, vapor y sólid**
- **estado líquido**
- **estado sólido y líquido**
- **estado vapor**

El H_2O en Marte puede estar:

- **estado vapor**
- **estado sólido**
- **estado vapor y líquido**
- **estado vapor y sólido**

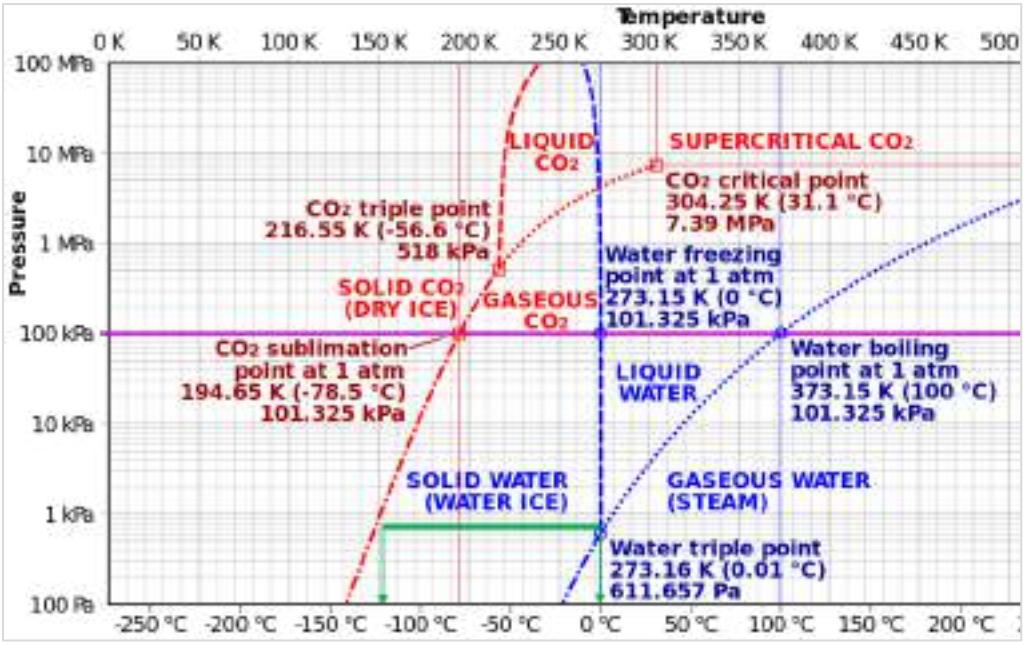
La falta de calidad del diagrama de fases propuesto impide discutir con claridad este apartado y el siguiente, motivo por el cual aquí se facilita uno mejor.

En primer lugar es necesario cambiar las unidades de la presión de la atmósfera de Marte:

$$600\ \text{Pa}\cdot\frac{1\ \text{bar}}{10^5\ \text{Pa}}=6{,}00\cdot10^{-3}\ \text{bar}$$

■ Estado de agregación del CO_2. Según se observa en el siguiente diagrama de fases, en el rango de temperatura estudiado, desde –123 °C hasta 0 °C, y a una presión de $6{,}00\cdot10^{-3}$ bar (zona marcada en verde) el CO_2 está siempre en estado de vapor.

■ Estado de agregación del H_2O. Considerando que para el punto triple del agua, $6{,}11\cdot10^{-3}$ bar, que es una presión superior a la de la atmósfera de Marte, en el rango de temperatura estudiado, desde –123 °C hasta 0 °C, según se observa en el diagrama (zona marcada en verde) el H_2O está siempre en estado sólido.



b) El Polo Sur marciano presenta un casquete polar permanente. Sabiendo que el diámetro medio del cilindro de dicho casquete es de 800 km y que la masa de $CO_2(g)$ sobre le mismo es $2{,}5\cdot10^{16}$ kg. Calcule:

b1) La masa de CO_2 que se deposita sobre el Polo Sur.

b2) El espesor medio del CO_2 que se deposita. (En caso de no haber contestado el apartado anterior puede suponer que la masa de CO_2 es $1\cdot10^{12}$ kg).

(Suponga que el sistema Marte/atmósfera de Marte es un sistema aislado, que la presión de la atmósfera marciana no cambia, y que los valores de las entalpías, entropías y capacidades caloríficas no se modifican con la temperatura. Use como temperatura de sublimación –123 °C).

(Datos para el CO_2 válidos entre 140 K y 280 K:

$\Delta_{sub}H° = 26{,}14$ kJ mol^{-1}; $\Delta_{sub}S° = 134$ J mol^{-1} K^{-1}; $C_p(g) = 42{,}667$ J mol^{-1} K^{-1}; ρ (sólido) = 1.560 kg m^{-3}).

■ De acuerdo con el resultado obtenido en el apartado anterior y sin disponer del valor de la temperatura del Polo Sur marciano, es imposible calcular la masa de $CO_2(g)$ que se deposita sobre este.

■ Suponiendo que la temperatura del Polo Sur marciano fuera $T = -123$ °C y aplicando la ecuación:

$$\ln p_v\,(\text{en atm}) = -\frac{\Delta_{sub}H°}{RT} + \frac{\Delta_{sub}S°}{R}$$

Sustituyendo los datos proporcionados se obtiene la presión de vapor del $CO_2(s)$:

$$\ln p_v = -\frac{26{,}14\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(-123+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} + \frac{134\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}{8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = -4{,}82$$

La presión que se obtiene es:

$$p_v = 8{,}07\cdot10^{-3}\ \text{atm}\cdot\frac{1{,}013\cdot10^5\ \text{Pa}}{1\ \text{atm}} = 817\ \text{Pa}$$

Como esta presión es superior a la presión que existe en la atmósfera de Marte (600 Pa) existe un exceso de vapor en el medio, por tanto, el sólido tiende a sublimar y no existirá equilibrio sólido-vapor.

Si el sistema tiende a enfriarse a –125,1 °C, justo en la línea S–V a la presión dada (600 Pa) y considerando que se trata de un sistema aislado se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{vapor}} + Q_{\text{sólido}} = 0 \qquad \rightarrow \qquad \begin{cases} Q_{\text{vapor}} = m_{\text{vapor}}\, C_{\text{p}}\, \Delta T \\ \\ Q_{\text{sólido}} = m_{\text{sólido}}\, \Delta_{\text{sub}} H° \end{cases}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$m_{\text{vapor}} \cdot (42{,}667\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot [(-125{,}1) - (-123)]\ \text{K} + m_{\text{sólido}} \cdot (26{,}14\ \text{kJ mol}^{-1}) \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 0$$

Se obtiene que:

$$m_{\text{sólido}} = 3{,}43 \cdot 10^{-3}\ m_{\text{vapor}}.$$

Teniendo en cuenta que:

$$m_{\text{sólido}} + m_{\text{vapor}} = 2{,}50 \cdot 10^{16}\ \text{kg}$$

Con ambas ecuaciones se obtiene que la cantidad de sólido que se forma sobre el Polo Sur es:

$$m_{\text{sólido}} = 8{,}54 \cdot 10^{13}\ \text{kg}\ \text{CO}_2\text{(s)}$$

Considerando que el casquete formado es cilíndrico:

$$m_{\text{sólido}} = \pi\, r^2\, h\, \rho$$

La altura que alcanza el casquete de hielo es:

$$h = \frac{8{,}54 \cdot 10^{13}\ \text{kg}}{\pi\ (400 \cdot 10^3\ \text{m})^2 \cdot (1.560\ \text{kg m}^{-3})} = 0{,}109\ \text{m}$$

c) En el laboratorio se ha medido la masa de CO_2 que sublima en función del tiempo a –10 °C y 1 atm:

t (min)	0	11	21	36	54	71
$m\,\text{CO}_{2(s)}$ (g)	72,0	69,3	66,7	63,2	58,9	55,0

Para el proceso la ley de velocidad es:

$$v = \frac{\text{d}m_{\text{CO}_2\text{(g)}}}{\text{d}t} = k\,(m_{\text{CO}_2\text{(s)}})^a$$

c1) Calcule el orden de la reacción, a, y la constante de velocidad del proceso.

Suponiendo que el proceso tiene un orden de reacción, $a = 0$, la expresión de la ley de velocidad queda como:

$$\frac{dm_{\text{CO}_2\text{(g)}}}{dt} = k$$

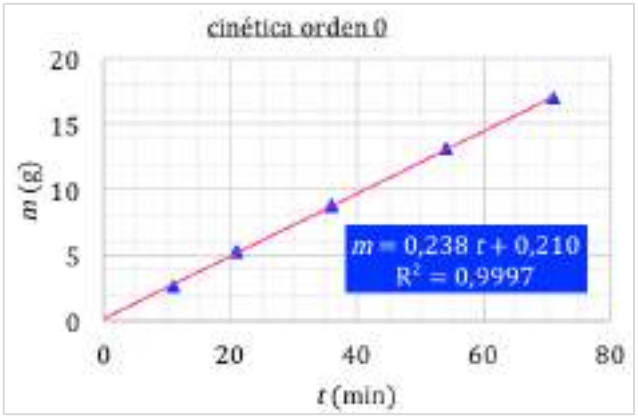
Integrando esta expresión se obtiene:

$$m = m_0 + k\, t$$

Representando m frente al t se obtiene una recta cuya pendiente proporciona el valor de k.

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = 0{,}238\ \text{min}^{-1}$$



El excelente valor obtenido para el coeficiente de correlación indica que la suposición inicial de orden 0 es correcta.

c2) Calcule la energía de Gibbs para el proceso de sublimación a la temperatura de –10 °C.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

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

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (26{,}14\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(134\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (-10 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -9{,}12\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c3) Calcule la constante de velocidad inversa del proceso.

Desde el punto de vista cinético, la constante de equilibrio de la reacción puede escribirse en función de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa:

$$K = \frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}}$$

La expresión que relaciona la constante de equilibrio, K, con la energía de Gibbs, $\Delta G°$, es:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de K es:

$$K = \exp\left(-\frac{-9{,}12\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (-10 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 64{,}7$$

El valor de la constante de velocidad de la reacción inversa es:

$$64{,}7 = \frac{0{,}238\ \text{min}^{-1}}{k_{\text{inversa}}} \quad \rightarrow \quad k_{\text{inversa}} = 3{,}68 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

Para poder resolver este problema:

- *En el apartado a) ha habido que buscar un diagrama de fases con más calidad.*
- *En el apartado b) se ha tenido que suponer que la temperatura media del Polo Sur marciano es de –123 °C, que se produce enfriamiento hasta –125,1 °C para que se forme sólido y que el Polo Sur se comporta como un sistema aislado, ya que de lo contrario no existe solución.*
- *En el apartado c1) y resuelto con la hoja de cálculo Excel de Microsoft, también se obtienen buenos valores para regresiones considerando orden 1 (0,9994) y orden 2 (0,9963), así que resulta problemático decidir el orden de la reacción si la regresión se realiza con papel milimetrado.*

79. QUÍMICA DE LAS PANTALLAS TÁCTILES

En la actualidad hay una gran demanda de indio para fabricar pantallas táctiles. El material ha multiplicado por cinco su precio en los últimos años y sus reservas a nivel mundial están a pocos años de agotarse.
El "ITO", cuyo principal componente es el óxido de indio es el compuesto de la capa conductora transparente de las pantallas táctiles y es utilizado en otros diversos dispositivos como pueden ser los paneles solares o los diodos LED.
a) El óxido de indio(III) se puede obtener calentando hidróxido de indio(III). Escriba y ajuste la ecuación que describe esta reacción.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del óxido de indio(III) es:

$$2\ In(OH)_3(s) \rightarrow In_2O_3(s) + 3\ H_2O(g)$$

La principal característica del óxido de indio se obtiene al doparlo. El ITO es óxido de indio y estaño, en proporciones en masa de 90 % de óxido de indio(III) y 10 % de óxido de estaño(IV). Una tablet contiene 27 mg de cristal de ITO en su pantalla táctil:
b) Calcule la masa de indio presente en la lámina de ITO de la pantalla táctil de la Tablet.

Relacionando la cantidad de ITO con la de indio:

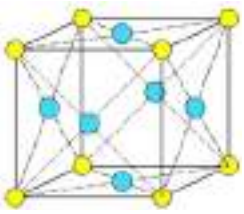
$$27\ mg\ ITO \cdot \frac{90\ mg\ In_2O_3}{100\ mg\ ITO} \cdot \frac{1\ mmol\ In_2O_3}{277{,}6\ mg\ In_2O_3} \cdot \frac{2\ mmol\ In}{1\ mmol\ In_2O_3} \cdot \frac{114{,}8\ mg\ In}{1\ mmol\ In} = 20\ mg\ In$$

c) El contenido en indio en el cristal de ITO en una pantalla táctil es de 700 mg por metro cuadrado. Si la densidad del cristal de ITO es 7,15 g cm^{-3}, calcule el espesor de la lámina de ITO en la pantalla táctil.

Relacionando la cantidad de indio con la de ITO:

$$\frac{700\ mg\ In}{m^2\ ITO} \cdot \frac{27\ mg\ ITO}{20\ mg\ In} \cdot \frac{1\ g\ ITO}{10^3\ mg\ ITO} \cdot \frac{1\ cm^3\ ITO}{7{,}15\ g\ ITO} \cdot \frac{1\ m^3\ ITO}{10^6\ cm^3\ ITO} \cdot \frac{1\ nm\ ITO}{10^{-9}\ m\ ITO} = 132\ nm\ ITO$$

La estructura cristalina del óxido de indio(III) es del tipo bixbyita. La posición de los iones indio se aproxima a una celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras en la que los átomos están situados en los vértices de la celdilla y en el centro de sus caras.
d) Calcule el número de iones de indio dentro la celdilla unidad. Necesita considerar la fracción de ocupación de cada ion en la celdilla unidad.



Según se observa en la figura, una red cúbica centrada en las caras contiene:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{1}{8} \cdot 8\ \text{iones}\ In^{3+}\ (\text{vértice}) \\ \frac{1}{2} \cdot 6\ \text{iones}\ In^{3+}\ (\text{cara}) \end{array}\right\} \rightarrow 4\ \text{iones}\ In^{3+}$$

e) Deduzca cuántos iones óxido hay en la celdilla unidad.

De acuerdo con la estequiometría del compuesto se relaciona el número de iones In^{3+} con el de iones O^{2-}:

$$4\ \text{iones}\ In^{3+} \cdot \frac{3\ \text{iones}\ O^{2-}}{2\ \text{iones}\ In^{3+}} = 6\ \text{iones}\ O^{2-}$$

f) Cuando el óxido se calienta a 700 °C en aire, su masa disminuye en un 11,5 %. Deduzca qué compuesto se forma.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de calentamiento del óxido de indio(III) es:

$$In_2O_3(s) \rightarrow In_2O_x(s) + \frac{(3-x)}{2}O_2(g)$$

Si la masa inicial disminuye en un 11,5 % quiere decir que al final queda un 88,5 % de In_2O_x:

$$100\ g\ In_2O_3 \cdot \frac{1\ mol\ In_2O_3}{277,6\ g\ In_2O_3} \cdot \frac{1\ mol\ In_2O_x}{1\ mol\ In_2O_3} \cdot \frac{(2 \cdot 114,8 + x \cdot 16,0)\ g\ In_2O_x}{1\ mol\ In_2O_x} = 88,5\ g\ In_2O_x$$

Se obtiene, $x = 1$, por lo que la fórmula del compuesto que se forma es In_2O.

(El apartado f) de este problema ha sido propuesto en O.Q.L. Galicia 2019).

80. QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS COSMÉTICOS

Se quiere determinar la concentración de peróxido de hidrógeno en un producto cosmético. Para ello se diluyen 25,00 mL de la muestra en 100,00 mL de agua desionizada, se homogeneiza y se procede a la valoración por triplicado, tomando alícuotas de la disolución resultante. Para ello, en cada valoración, 10,00 mL de la disolución se añadieron a un matraz Erlenmeyer que contenía 15 mL de disolución de ácido sulfúrico 1 M, y se añadió lentamente una disolución de permanganato de potasio 0,100 M desde la bureta hasta alcanzar el punto final.

a) Escriba y ajuste las reacciones implicadas en la valoración del peróxido de hidrógeno en el cosmético.

En la reacción entre $KMnO_4$ y H_2O_2 en medio ácido se produce el desprendimiento de H_2O_2 y la decoloración del permanganato por formación de Mn^{2+}. La ecuación química a ajustar es:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2$$

La ecuación iónica es:

$$K^+ MnO_4^- + H_2O_2 + 2\ H^+ SO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+} SO_4^{2-} + O_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-)$

La ecuación global es:

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ K^+$ y $3\ SO_4^{2-}$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ O_2 + 8\ H_2O + K_2SO_4$$

b) ¿Cómo se detecta el punto final?

El punto final de la valoración se detecta por la decoloración del permanganato, de color violeta, al transformarse en ion Mn^{2+}.

c) Si el volumen medio de reactivo valorante gastado fue de 17,20 mL, calcule la concentración en mg/mL de peróxido de hidrógeno en la muestra cosmética original.

Si la muestra de 25,00 mL disolución original de H_2O_2 se diluye en 100,00 mL de agua desionizada, considerando volúmenes aditivos, se realiza una dilución 25/125, es decir, 1/5, por tanto, la concentración de la disolución resultante disminuye en un factor de 5/1.

Relacionando la cantidad de $KMnO_4$ con la de H_2O_2 se obtiene la concentración de la disolución diluida:

$$\frac{17{,}20\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}100\ \text{M}}{10{,}00\ \text{mL disolución}\ H_2O_2} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ KMnO_4}{1\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}100\ \text{M}} \cdot \frac{5\ \text{mmol}\ H_2O_2}{2\ \text{mmol}\ KMnO_4} = 0{,}430\ \text{M}$$

La concentración de la disolución original es:

$$5 \cdot (0{,}430\ \text{M}) = 2{,}15\ \text{M}$$

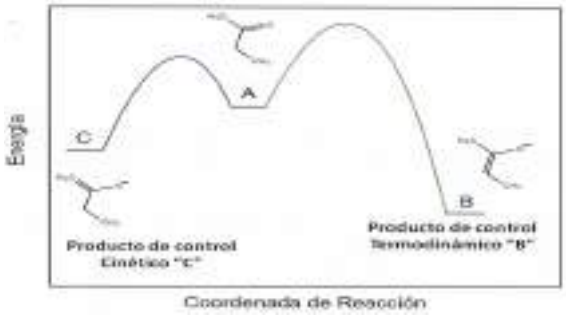
Cambiando las unidades de la expresión de la concentración:

$$\frac{2{,}15\ \text{mmol}\ KMnO_4}{1\ \text{mL}\ KMnO_4\ 2{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{34{,}0\ \text{mg}\ KMnO_4}{1\ \text{mmol}\ KMnO_4} = 73{,}1\ \text{mg mL}^{-1}$$

PROBLEMAS de la XXX OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (El Escorial, 5-7 mayo 2017)

XXX OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
El Escorial, 5 a 7 de mayo de 2017
EXAMEN DE PROBLEMAS

81. CONTROL DE LA SELECTIVIDAD DE UNA REACCIÓN MEDIANTE LA CINÉTICA Y LA TERMODINÁMICA



Las reacciones químicas sencillas están gobernadas por dos consideraciones fundamentales: La termodinámica que se ocupa de los cambios energéticos entre reactivos y productos en el equilibrio, y la cinética que se ocupa de la velocidad a la que ocurre la reacción química. Aunque en general, las reacciones termodinámicamente favorables son más rápidas que las menos favorables, existen reacciones químicas que son más rápidas que otras aun conduciendo a productos menos estables. Una reacción que dé lugar a la formación de del producto más estable se dice que está bajo control termodinámico, mientras que una reacción que esté controlada por la formación del producto que se forma más rápido, se dice que está controlada cinéticamente.

Un ejemplo de este tipo de reacciones es la desprotonación de cetonas asimétricas.

El mecanismo de reacción de la desprotonación de cetonas asimétricas se puede simplificar como un mecanismo de reacción paralela. En la cual el compuesto "A" da lugar a la formación de los compuestos "B" y "C" mediante dos reacciones elementales. A tiempos cortos de reacción el sistema se encuentra bajo control cinético y, por tanto, se puede asumir que ambos procesos son irreversibles.

$$\mathrm{C} \overset{k_2}{\longleftarrow} \mathrm{A} \overset{k_1}{\longrightarrow} \mathrm{B}$$

La velocidad de reacción global (v_g) de desprotonación de "A" bajo estas condiciones se define como la suma de velocidades de las dos reacciones elementales (v_1 y v_2).

$$v_g = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = v_1 + v_2$$

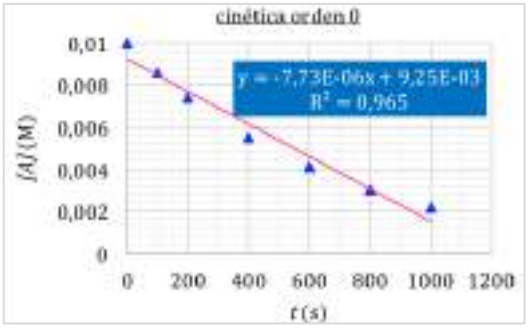
a) Calcule la constante de velocidad total y el tiempo de vida medio de la reacción de desprotonación.

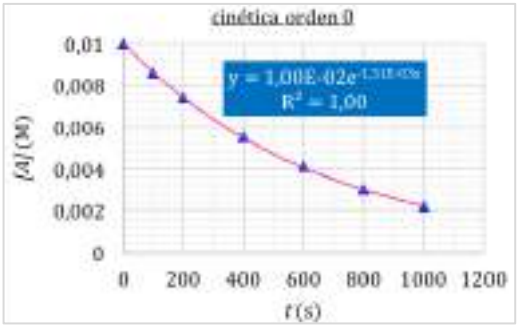
t(s)	0	100	200	400	600	800	1.000
[A] 10^2 (mol dm^{-3})	1	0,86	0,74	0,55	0,41	0,30	0,22

■ Suponiendo que el proceso tiene un orden de reacción, $a = 0$, la expresión de la ley de velocidad es:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$$

Representando [A] vs. t se obtiene una recta con un coeficiente de correlación nada satisfactorio, pero si los puntos se ajustan a una exponencial, la regresión es excelente, por tanto, no es de una reacción de orden 0.

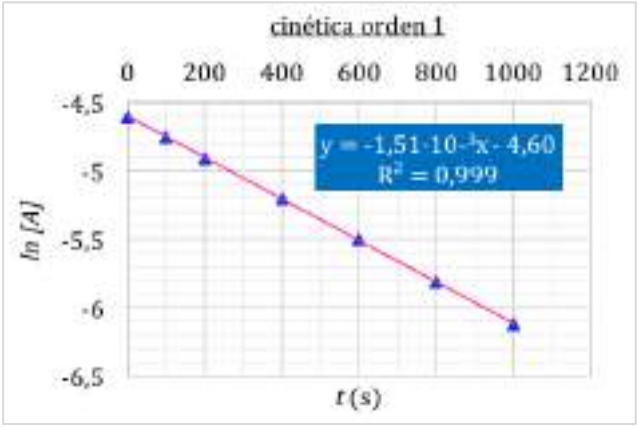




■ Suponiendo que el proceso tiene un orden de reacción, $a = 1$, la expresión de la ley de velocidad es:

$$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$$

Representando ln [A] frente al t se obtiene una recta cuya pendiente proporciona el valor de k.



El valor de la constante de velocidad es, $k = 1{,}51 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$. El excelente valor obtenido para el coeficiente de correlación indica que la suposición inicial de orden 1 es correcta.

El tiempo de vida medio, $t_{½}$, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$$

El valor del tiempo de vida medio es:

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{1{,}51 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}} = 459\ \mathrm{s}$$

La selectividad instantánea de la reacción (S_i) se define como el cociente entre las velocidades de reacción de las etapas elementales entre el producto deseado y los no deseados, v_{deseado} / $v_{\text{no deseado}}$. Suponiendo que el producto deseado de este proceso es "B", calcule las constantes de velocidad de los procesos elementales, k_1 y k_2, así como sus unidades sabiendo que $S_i = ½$.

Para la reacción propuesta:

$$\mathrm{C} \overset{k_2}{\longleftarrow} \mathrm{A} \overset{k_1}{\longrightarrow} \mathrm{B}$$

La velocidad global es:

$$v_g = v_1 + v_2$$

Como se trata de reacciones elementales la ecuación de velocidad es:

$$k[\mathrm{A}] = k_1[\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{A}]$$

La selectividad instantánea es:

$$S_i = \frac{v_{\text{deseada}}}{v_{\text{no deseada}}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{1}{2}$$

De donde se obtiene que:

$$v_1 = \frac{v_2}{2} \quad \rightarrow \quad k_1 = \frac{k_2}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$k = \frac{3}{2}k_2$$

Los valores de las constantes de velocidad de cada proceso son, respectivamente:

$$k_2 = \frac{2}{3}(1{,}51\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}) = 1{,}01\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{1}{2}(1{,}01\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}) = 5{,}03\cdot10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

b) Entre las maneras de controlar la selectividad instantánea de una reacción química los métodos más usados son, modificación de las concentraciones de los reactivos y/o la temperatura.
b1) Razone para este caso, si hay una concentración de "A" que optimice la selectividad instantánea de esta reacción.

Las ecuaciones de velocidad de ambas reacciones elementales son:

$$v_1 = k_1[\text{A}] \qquad v_2 = k_2[\text{A}]$$

Si el valor de [A] aumenta, también aumentan los valores de v_1 y v_2.

El valor de la selectividad es:

$$S_i = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1[\text{A}]}{k_2[\text{A}]} \quad \rightarrow \quad S_i = \frac{k_1}{k_2}$$

De acuerdo acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad, k, depende exclusivamente del valor de la temperatura:

$$k = k_0\ \exp\left(-\frac{E_\text{A}}{RT}\right)$$

la única forma de optimizar la selectividad del proceso es aumentando la temperatura, ya que no existe ninguna concentración capaz de hacerlo.

b2) Cuando las reacciones de conversión de "A" en "B" y de "A" en "C" presentaran unos órdenes de reacción α y β (distintos de 1). Determine la dependencia de la selectividad instantánea con la concentración.

El valor de la selectividad cuando los órdenes de reacción son distintos de 1 es:

$$S_i = \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1[\text{A}]^\alpha}{k_2[\text{A}]^\beta} \quad \rightarrow \quad S_i = \frac{k_1}{k_2}[\text{A}]^{\alpha-\beta}$$

b3) Sabiendo que la selectividad instantánea de la reacción del apartado b1 varía con temperatura según los datos de la siguiente tabla:

T(K)	180	250	270	320	400	500	600
S_i	0,017	0,50	0,95	3,31	12,80	37,80	77,78

Calcule la diferencia entre las energías de activación, E_A, de los procesos de conversión de "A" en "B" y de "A" en "C".

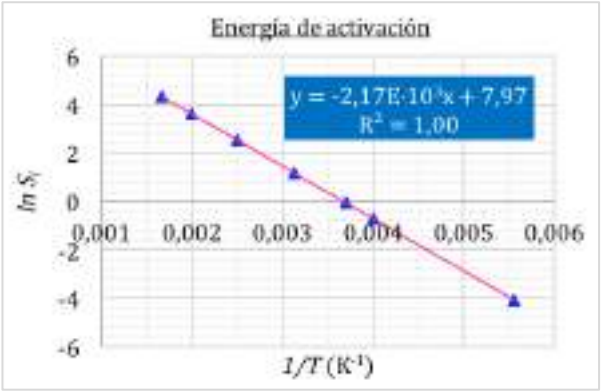
Sustituyendo las expresiones de la ecuación de Arrhenius en la expresión de la selectividad se obtiene:

$$S_i = \frac{k_{01}\ \exp\left(-E_{A1}/RT\right)}{k_{02}\ \exp\left(-E_{A2}/RT\right)} = \frac{k_{01}}{k_{02}}\exp -\left[\frac{(E_{A1}-E_{A2})}{RT}\right]$$

Linealizando esta ecuación:

$$\ln S_i = \ln \frac{k_{01}}{k_{02}} - \frac{(E_{A1} - E_{A2})}{RT}$$

Representando gráficamente $\ln S_i$ frente a $1/RT$ se obtiene una recta cuya pendiente proporciona el valor de $(E_{A1} - E_{A2})/R$.



El valor de la diferencia de energías de activación de ambas reacciones es:

$$(E_{A1} - E_{A2}) = \left(2{,}17{\cdot}10^3 \text{ K}\right) \cdot \left(8{,}31{\cdot}10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) = 18{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Cuando el sistema ha alcanzado las condiciones de control termodinámico (condiciones de equilibrio), se sabe que la energía de Gibbs de conversión de "A" en "B" es de $\Delta_r G^o_{AB} = -80{,}0$ kJ mol^{-1} y que la constante de equilibrio de conversión de "B" en "C" (B ⇌ C) es de $4{,}00{\cdot}10^{-8}$. Calcule la constante de equilibrio y la constante de velocidad inversa de la reacción de conversión de "A" en "C" (A ⇌ C).

Para el proceso:

$$\text{C} \overset{k_2}{\longleftarrow} \text{A} \overset{k_1}{\longrightarrow} \text{B}$$

Si el valor de $\Delta_r G^o_{AB} = -80{,}0$ kJ mol^{-1}, entonces, $\Delta_r G^o_{BA} = +80{,}0$ kJ mol^{-1}.

La energía de Gibbs del proceso de conversión de "B" en "C" es:

$$\Delta_r G^o_{BC} = \Delta_r G^o_{BA} + \Delta_r G^o_{AC}$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$-RT \ln K_{BC} = \Delta_r G^o_{BA} - RT \ln K_{AC}$$

Despejando el valor de $\ln K_{AC}$ y suponiendo que $T = 298$ K:

$$\ln K_{AC} = \frac{+80{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}}{\left(8{,}31{\cdot}10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \cdot (298 \text{ K})} + \ln(4{,}00{\cdot}10^{-8}) = 15{,}3$$

Se obtiene que, $K_{AC} = 4{,}41{\cdot}10^6$

La expresión de la constante de equilibrio K_{AC} en función de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, supuestos los procesos elementales, es:

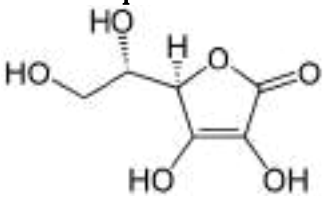
$$K_{AC} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

El valor de la constante de velocidad de la reacción inversa es:

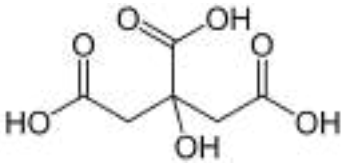
$$k_{-2} = \frac{1{,}01 \cdot 10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{4{,}41 \cdot 10^{6}} = 2{,}29 \cdot 10^{-10}\ \text{s}^{-1}$$

82. DETERMINACIÓN DE ANTIOXIDANTES EN BEBIDAS RESFRECANTES

La mayoría de las bebidas refrescantes contienen ácido ascórbico, que es un antioxidante natural y ácido cítrico (excepto las de cola que contienen ácido fosfórico) que proporciona acidez.



ácido ascórbico



ácido cítrico

Se quiere determinar la cantidad de ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, y de ácido cítrico, $C_3H_5(COOH)_3$, de una bebida refrescante. Para ello se realizan dos valoraciones distintas:

- El ácido ascórbico se determina mediante una valoración redox.

- El contenido total de ácidos se determina utilizando una valoración ácido-base.

A) Determinación del ácido ascórbico

Una muestra de 50,00 cm^3 de una bebida refrescante se transfieren a un matraz Erlenmeyer. A continuación, se añaden 1 g de KI, 5 cm^3 de HCl 1 M y 3 cm^3 de disolución de almidón. La cantidad de ácido ascórbico se determina valorando con disolución de KIO_3 0,001000 M consumiendo un volumen de 15,00 cm^3.El punto final de la valoración se observa cuando se forma un complejo azul entre el almidón y el I_3^-. Las reacciones que se producen son las siguientes:

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

$$C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\ I^-$$

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

$$I_3^- + \text{almidón} \rightarrow \text{complejo azul } (I_3^- + \text{almidón})$$

B) Determinación del contenido total de ácidos

Una muestra de 10,00 cm^3 de la bebida refrescante se transfieren a un matraz Erlenmeyer. Se añaden 2 o 3 gotas de fenolftaleína (indicador ácido-base), y se valoran con NaOH 0,100 M gastándose 7,80 cm^3 hasta el cambio de color del indicador de incoloro a rosa.

Las reacciones que se producen son las siguientes:

$$C_6H_8O_6 + NaOH \rightarrow C_6H_7O_6Na + H_2O$$

$$C_3H_5(COOH)_3 + 3\ NaOH \rightarrow C_3H_5(COONa)_3 + 3\ H_2O$$

a) Calcule el contenido de ácido ascórbico (en mg) que hay en 100 cm^3 de la muestra de bebida refrescante.

La cantidad de KIO_3 que reacciona es:

$$100\ cm^3\ \text{refresco} \cdot \frac{15{,}00\ cm^3\ KIO_3\ 0{,}00100\ M}{50{,}00\ cm^3\ \text{refresco}} \cdot \frac{0{,}00100\ \text{mmol}\ KIO_3}{1\ cm^3\ KIO_3\ 0{,}00100\ M} = 0{,}0300\ \text{mmol}\ KIO_3$$

Relacionando KIO_3 con $C_6H_8O_6$:

$$0{,}0300\ \text{mmol}\ KIO_3 \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ I_2}{1\ \text{mmol}\ KIO_3} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6}{1\ \text{mmol}\ I_2} = 0{,}0900\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6$$

$$0{,}0900\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6 \cdot \frac{176{,}0\ \text{mg}\ C_6H_8O_6}{1\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6} = 15{,}8\ \text{mg}\ C_6H_8O_6$$

b) Calcule el contenido de ácido cítrico (en g) que hay en 100 cm^3 de la muestra de bebida refrescante.

La cantidad total de NaOH consumida por el refresco es:

$$100\ \text{cm}^3\ \text{refresco} \cdot \frac{7{,}80\ \text{cm}^3\ \text{NaOH 0,100 M}}{10{,}00\ \text{cm}^3\ \text{refresco}} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{cm}^3\ \text{NaOH 0,100 M}} = 7{,}80\ \text{mmol NaOH}$$

La cantidad de NaOH que reacciona con $C_6H_8O_6$ es:

$$0{,}0900\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6 \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ C_6H_8O_6} = 0{,}0900\ \text{mmol NaOH}$$

Haciendo un balance de materia de NaOH se obtiene la cantidad de este que reacciona con $C_3H_5(COOH)_3$:

$$7{,}80\ \text{mmol NaOH (total)} - 0{,}0900\ \text{mmol NaOH (con ascórbico)} = 7{,}71\ \text{mmol NaOH (con cítrico)}$$

$$7{,}71\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_3H_5(COOH)_3}{3\ \text{mmol NaOH}} = 2{,}57\ \text{mmol}\ C_3H_5(COOH)_3$$

$$2{,}57\ \text{mmol}\ C_3H_5(COOH)_3 \cdot \frac{192{,}0\ \text{mg}\ C_3H_5(COOH)_3}{1\ \text{mmol}\ C_3H_5(COOH)_3} \cdot \frac{1\ \text{g}\ C_3H_5(COOH)_3}{10^3\ \text{mg}\ C_3H_5(COOH)_3} = 0{,}493\ \text{g}\ C_3H_5(COOH)_3$$

83. SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

El arseniato de calcio es una sustancia pulverulenta inodora de color blanco, que se utiliza para el tratamiento de la madera actuando como fungicida herbicida e insecticida. Se pide:
a) Calcule la solubilidad del arseniato de calcio en agua sabiendo que su producto de solubilidad es $K_s = 10^{-18,2}$. ¿Cuánto vale la concentración de ion calcio? ¿Y la de arseniato?

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca_3(AsO_4)_2(s)$ es:

$$Ca_3(AsO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ AsO_4^{3-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]^3\ [AsO_4^{3-}]^2 = 10^{-18,2} = 6,31 \cdot 10^{-19}$$

Llamando s a la solubilidad molar del CaC_2O_4 y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = 3\ s \qquad [AsO_4^{3-}] = 2\ s$$

La expresión de K_s en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = (3\ s)^3 \cdot (2\ s)^2 = 108\ s^5$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$6,31{\cdot}10^{-19} = 108\ s^5 \qquad \rightarrow \qquad s = 8,98{\cdot}10^{-5}\ \text{M}$$

Los valores de las concentraciones iónicas en el equilibrio son:

$$[Ca^{2+}] = 3{\cdot}\ (8,98{\cdot}10^{-5}\ \text{M}) = 2,69{\cdot}10^{-4}\ \text{M}$$

$$[AsO_4^{3-}] = 2{\cdot}\ (8,98{\cdot}10^{-5}\ \text{M}) = 1,80{\cdot}10^{-4}\ \text{M}$$

b) Deduzca si se formará precipitado al mezclar 10,0 mL de nitrato de calcio 0,0010 M con 30,0 mL de arseniato de sodio 0,00200 M?

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Ca(NO_3)_2$ y Na_3AsO_4 es:

$$3\ Ca(NO_3)_2(aq) + 2\ Na_3AsO_4(aq) \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2(s) + 6\ NaNO_3(aq)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la condición:

$$[Ca^{2+}]^3\ [AsO_4^{3-}]^2 > K_s$$

Considerando los volúmenes aditivos, las concentraciones iónicas son:

$$[Ca^{2+}] = \frac{10,0\ \text{mL}\ Ca(NO_3)_2\ 0,0010\ \text{M} \cdot \dfrac{0,0010\ \text{mmol}\ Ca(NO_3)_2}{\text{mL}\ Ca(NO_3)_2\ 0,0010\ \text{M}}}{(10,0 + 30,0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Ca(NO_3)_2} = 2,5{\cdot}10^{-4}\ \text{M}$$

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{30,0\ \text{mL}\ Na_3AsO_4\ 0,00200\ \text{M} \cdot \dfrac{0,00200\ \text{mmol}\ Na_3AsO_4}{\text{mL}\ Na_3AsO_4\ 0,00200\ \text{M}}}{(10,0 + 30,0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ AsO_4^{3-}}{1\ \text{mmol}\ Na_3AsO_4} = 1,5{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

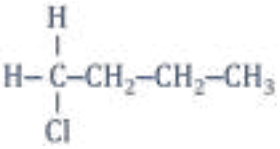
El producto iónico es:

$$(2,5{\cdot}10^{-4})^3 \cdot (1,5{\cdot}10^{-3})^2 = 3,5{\cdot}10^{-17}$$

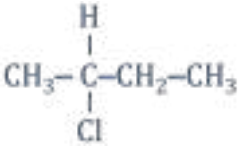
Como se observa, el producto iónico es mayor que K_s, por tanto, sí se forma precipitado.

84. DISPOSICIÓN ESPACIAL

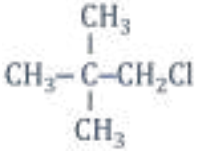
Existen cuatro isómeros estructurales con la fórmula C_4H_9Cl, uno de los cuales es ópticamente activo.
a) Escriba las fórmulas estructurales de los cuatro isómeros.



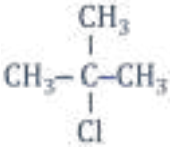
1-clorobutano



2-clorobutano

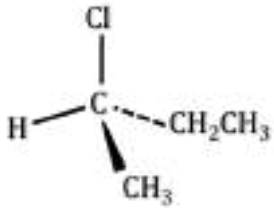


1-cloro-2-metilpropano



2-cloro-2-metilpropano

b) Identifique el isómero que puede existir en forma de estereoisómero. A continuación, describa brevemente la principal diferencia de comportamiento respecto a su actividad óptica de las forma estereoisómeras en que se puede presentar.



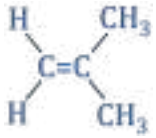
Este isómero, el 2-clorobutano, posee un carbono asimétrico que hace que sea capaz de desviar el plano de la luz la luz polarizada.

c) Cada uno de estos isómeros reacciona con el ion OH^- para eliminar una molécula de HCl.
c1) ¿Cuál es el nombre de la familia de compuestos que se forma en la reacción de eliminación? ¿Cuál es la fórmula molecular?

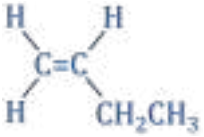
Los derivados halogenados reaccionan con el ion OH^- eliminando una molécula de HCl y formado el alqueno correspondiente, buteno, cuya fórmula molecular es C_4H_8.

c2) Escriba la fórmula estructural de los productos de eliminación que se obtendrían a partir de los cuatro isómeros iniciales.

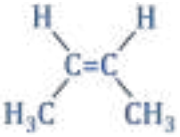
El producto de eliminación de los dos isómeros clorometilpropano es el mismo, el metilpropeno.



metilpropeno



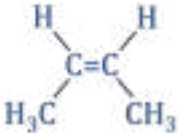
1-buteno



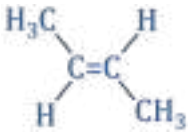
2-buteno

c3) Identifique el producto de eliminación que puede dar lugar a isómeros geométricos diferentes. Dibuje la estructura de estas formas.

El producto de eliminación (alqueno) que presenta isomería geométrica es el 2-buteno.



cis-2-buteno



trans-2-buteno

c4) Nombre el mecanismo que conduciría a una macromolécula partiendo de los productos de eliminación del apartado anterior.

Se trata de una reacción de polimerización.

PROBLEMAS de la XXXI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Salamanca, 4-6 mayo 2018)

85. PRODUCCIÓN Y EMPLEO DEL HIDRÓGENO

El gas hidrógeno (H_2, dihidrógeno) es un destacado producto cuya generación y consumo mundial aumenta de forma notable cada año. Se utiliza ampliamente en petroquímica (hidrocraqueo y desulfuración), en la industria química (obtención de amoniaco y metanol), en la producción y tratamiento de metales, en el procesado de alimentos y en el sector de la electrónica, entre otros muchos. Se espera que para el año 2022, el mercado de la generación de hidrógeno alcance un volumen mundial de 155.000 millones de dólares.

A pesar de que el elemento químico no es escaso en la corteza terrestre, apenas hay fuentes primarias disponibles de hidrógeno gaseoso. Por eso, debe obtenerse a partir de otros compuestos ricos en dicho elementoy fácilmente accesibles, principalmente el agua y los hidrocarburos. Algunos de los procesos que más se han utilizado para la obtención industrial de hidrógeno son los siguientes:

[1] $2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$

[2] $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

[3] $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$

[4] $CO(s) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

A1) Para cada proceso, determine la entalpía de reacción estándar a 25 °C, referida a la generación de 1 mol de gas hidrógeno, empleando los datos de la Tabla I.

Tabla I. Entalpías de formación molares estándar y entropías molares absolutas a 25 °C.

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$C(s)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$CH_4(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0	0	0	−285,8	−241,8	−74,8	−110,5	−393,5
$S°$ (J mol^{-1} K^{-1})	130,6	205,0	5,70	69,9	188,7	186,3	197,7	214,0

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la obtención de 1 mol de H_2 son:

[1] $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g)$

[2] $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

[3] $1/3\ CH_4(g) + 1/3\ H_2O(g) \rightarrow 1/3\ CO(g) + H_2(g)$

[4] $CO(s) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

La variación de entalpía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta H°(\text{reactivos})$$

▪ Reacción 1

$$\Delta_1 H° = -\left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) = 285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción 2

$$\Delta_2 H° = \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) = 131{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción 3

$$\Delta_3 H° = \left(\frac{1}{3}\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(\frac{1}{3}\text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(\frac{1}{3}\text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-74{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) = 68{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción 4

$$\Delta_4 H° = \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -41{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

A2) Seleccione la respuesta correcta:
a) Las cuatro reacciones propuestas son endotérmicas a 25 °C en condiciones estándar
b) La descomposición directa del agua en sus elementos es el proceso energéticamente más favorable para la obtención de hidrógeno
c) Por cada mol de agua consumida, la reacción [3] requiere menos energía que la reacción [2]
d) Las tres respuestas anteriores son falsas

a) Falso. La reacción [4] es exotérmica ya que $\Delta_4 H° < 0$.

b) Falso. El proceso energético más favorable corresponde a la reacción [4] que es exotérmica.

c) Falso. Ya que $\Delta_3 H° = 206{,}1$ kJ/mol H_2O, mientras que, $\Delta_2 H° = 131{,}3$ kJ/mol H_2O.

d) **Correcto**. Todas las respuestas anteriores son falsas.

A3) A 25 °C, determine la constante de equilibrio que corresponde a cada uno de los cuatro procesos, empleando los datos de la Tabla I.

La constante de equilibrio de un proceso se calcula mediante la expresión:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

Las variaciones de entropía y de energía de Gibbs correspondientes a un proceso se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

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

▪ Reacción 1

$$\Delta_1 S° = \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) + \left(\frac{1}{2}\text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) = 163{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_1 G° = 285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1} - \left[(25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (163{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 237{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{237{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 2{,}55{\cdot}10^{-42}$$

▪ Reacción 2

$$\Delta_2 S° = \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) + \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}70\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) =$$
$$= 134\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_2 G° = 131{,}3\ \text{kJ mol}^{-1} - \left[(25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (134\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 91{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{91{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 9{,}36{\cdot}10^{-17}$$

▪ Reacción 3

$$\Delta_3 S° = \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) + \left(\frac{1}{3}\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(\frac{1}{3}\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(\frac{1}{3}\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{186{,}3\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) =$$
$$= 71{,}56\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_3 G° = 68{,}7\ \text{kJ mol}^{-1} - \left((25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (71{,}56\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = 47{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{47{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 4{,}88{\cdot}10^{-9}$$

▪ Reacción 4

$$\Delta_4 S° = \left(1\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) + \left(1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{214{,}0\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) =$$

$$= -41{,}80\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_4 G° = -41{,}20\ \text{kJ mol}^{-1} - \left((25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-41{,}80\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = -28{,}74\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_4 = \exp\left(-\frac{-28{,}74\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 1{,}10{\cdot}10^{5}$$

A4) Repita el cálculo a 900 °C, suponiendo que los valores de las entalpías y entropías de reacción no varían con T (tenga en cuenta cuál es el estado estándar de cada sustancia a esta nueva temperatura).

▪ Reacción 1. A la temperatura de 900 °C todas las especies son gaseosas.

$$\Delta_1 H° = -\left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) = 241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_1 S° = \left(1\ \text{mol H}_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) + \left(\frac{1}{2}\text{mol O}_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) - \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol K}}\right) = 44{,}40\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_1 G° = 241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1} - \left((900 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (44{,}40\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = 228{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{228{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 3{,}53{\cdot}10^{-9}$$

Para el resto de las reacciones en las que al elevar la temperatura no se produce ningún cambio, se aplica la ecuación de van't Hoff (1884) que relaciona la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

▪ Reacción 2

$$\ln\frac{K_2}{9{,}36{\cdot}10^{-17}} = \frac{68{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(900 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_2 = 14{,}0$$

▪ Reacción 3

$$\ln\frac{K_3}{4{,}88{\cdot}10^{-9}} = \frac{131{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(900 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_2 = 4{,}74$$

▪ Reacción 4

$$\ln\frac{K_4}{1{,}10{\cdot}10^{-5}} = \frac{-41{,}20\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(900 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_2 = 0{,}448$$

A5) A la vista de los resultados obtenidos, seleccione la respuesta correcta:
a) El rendimiento de todas las reacciones se ve favorecido al aumentar la temperatura
b) El rendimiento de todas las reacciones disminuye al aumentar la temperatura
c) La constante de equilibrio de la reacción [4] se reduce al aumentar la temperatura
d) La constante de equilibrio de la reacción [2] aumenta con la temperatura porque la entropía de la reacción es positiva

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos para las constantes de las cuatro reacciones:

	K (25 °C)	K (900 °C)
Reacción 1	$2{,}55\cdot10^{-42}$	$3{,}53\cdot10^{-9}$
Reacción 2	$9{,}36\cdot10^{-17}$	14,0
Reacción 3	$4{,}88\cdot10^{-9}$	4,74
Reacción 4	$1{,}10\cdot10^{5}$	0,448

a) Falso. En las reacciones [1] y [4] la constante de equilibrio y, por tanto, el rendimiento disminuye al aumentar temperatura.

b) Falso. En las reacciones [2] y [3] la constante de equilibrio y, por tanto, el rendimiento aumenta al aumentar temperatura.

c) **Correcto**. En los procesos exotérmicos el equilibrio al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda lo que motiva que se reduzca el valor de la constante de equilibrio.

d) Falso. El aumento de la constante de equilibrio con la temperatura en la reacción [2] se debe fundamentalmente al valor de la entalpía.

Con gran diferencia la mayor parte de la producción de hidrógeno en la industria se lleva a cabo mediante un proceso llamado "reformado de vapor del metano", que consiste en una combinación por etapas sucesivas de las reacciones [3] y [4] del apartado anterior. Posteriormente, el hidrógeno se purifica separando el CO_2 (y los restos de CO y otros posibles gases formados) mediante "adsorción por inversión de presión", proceso cuyo coste puede suponer hasta el 30 % del total.
B1) La primera etapa del proceso de reformado de vapor, reacción [3], se lleva a cabo a 800–900 °C con una presión de 25 bar y empleando catalizadores de níquel. La segunda etapa, reacción [4], se realiza a menor temperatura (entre 200 °C y 400 °C) y con catalizadores de base férrica. En consecuencia, seleccione la respuesta correcta:
a) Un aumento de la presión de trabajo favorecería el rendimiento de ambas reacciones
b) La alta temperatura empleada en la reacción [3] es favorable tanto termodinámicamente como cinéticamente
c) La temperatura de la reacción [4] no se eleva más para evitar la explosión del hidrógeno formado
d) Una reducción en la presión de trabajo no tendría efecto sobre la velocidad de las reacciones

El principio de Le Châtelier (1884) 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".

a) Falso. Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

▪ En la reacción [3] se desplaza hacia los reactivos lo que motiva la reducción del rendimiento del proceso.

▪ En la reacción [4] el equilibrio no se desplaza ya que existe el mismo número de moles de gas en ambos lados de la reacción, lo que motiva que no cambie el rendimiento del proceso.

b) **Correcto**. Desde el punto de vista termodinámico, un aumento de la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, hace el sistema se desplace en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la derecha lo cual es favorable.

▪ Desde el punto de vista cinético, un aumento de la temperatura, hace que las moléculas se muevan a mayor velocidad, aumentando el número de choques entre ellas lo que también es favorable.

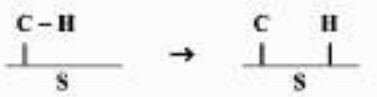
c) Falso. Un aumento de la temperatura en la reacción [4], de acuerdo con el principio de Le Châtelier, hace el sistema se desplace en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la izquierda lo que hace descender la cantidad de hidrógeno formado.

d) Falso. Una reducción de la presiónde trabajo provoca un aumento del volumen del sistema lo que provoca que las moléculas se muevan a menor velocidad.

B2) El mecanismo cinético de la reacción [3] es muy complejo y contiene no menos de 16 etapas elementales, en la mayoría de las cuales interviene la superficie del catalizador (S). Una de ellas consiste en la disociación del radical CH por la actuación del catalizador según el proceso [5]:

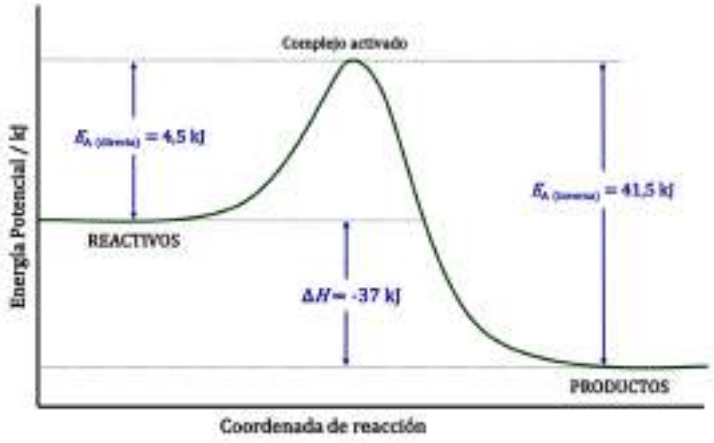
[5] $CHS + S \rightarrow CS + HS$

que puede visualizarse de este modo:



Para esta etapa se ha determinado que las energías activación de los procesos directo e inverso son, respectivamente, 4,5 kJ mol^{-1} y 41,5 kJ mol^{-1}. Calcule la entalpía asociada a dicha etapa elemental y determine en qué proporción varía la constante cinética de la misma cuando la temperatura pasa de 200 °C a 900 °C.

A la vista del diagrama energético:



Se deduce que el valor de la entalpía de la reacción es:

$$\Delta H = E_{\text{A (directa)}} - E_{\text{A (inversa)}}$$

$$\Delta H = 4{,}5\ \text{kJ mol}^{-1} - (41{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) = -37\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La ecuación de Arrhenius (1889), permite relacionar las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes por medio de su energía de activación:

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

La relación entre las constantes velocidad a las temperaturas propuestas es:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{4{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(900+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}68 \quad \rightarrow \quad \frac{k_2}{k_1} \approx 2$$

Con el aumento de temperatura propuesto, el valor de la constante, prácticamente, se duplica.

B3) El proceso de adsorción del CO_2 sobre carbón activo para la purificación del hidrógeno puede modelarse mediante la llamada isoterma de Langmuir, una de cuyas versiones es:

$$\theta = \frac{b\,p_{CO_2}}{1 + b\,p_{CO_2}}$$

donde, a cada temperatura, θ es el grado de recubrimiento del carbón activo (cantidad de CO_2 adsorbida comparada con la cantidad máxima que admite la superficie del adsorbente), b es una constante característica de cada proceso de adsorción y p_{CO_2} es la presión parcial del dióxido de carbono.

Determine el grado de recubrimiento del carbón activo cuando la presión parcial del CO_2 es de 6,00 bar, sabiendo que el grado de recubrimiento a la misma temperatura es del 45,0 % si la presión es de 4,00 bar.

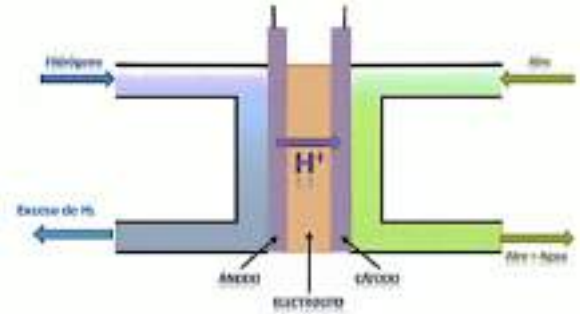
A partir de los datos obtenidos para una presión de 4,0 bar se puede obtener el valor de la constante b.

$$0{,}450 = \frac{b\cdot 4{,}00}{1 + (b\cdot 4{,}00)} \quad \rightarrow \quad b = 0{,}205$$

El grado de recubrimiento cuando la presión es de 6,00 bar es:

$$\theta = \frac{0{,}205\cdot 6{,}00}{1 + (0{,}025\cdot 6{,}00)} = 0{,}552 \quad \rightarrow \quad \theta = 55{,}2\ \%$$

Una moderna aplicación del hidrógeno es como combustible "limpio", es decir, no generador de residuos o emisiones contaminantes. Aunque económicamente el hidrógeno no puede competir con los combustibles convencionales, los llamados "vehículos de hidrógeno" pueden ser muy recomendables en las grandes ciudades por razones medioambientales. Estos vehículos son de dos clases; en unos, el hidrógeno alimenta un motor de combustión; en los otros, el motor es eléctrico y funciona gracias a una pila de combustible. En estos últimos, que parecen la mejor alternativa, la fuente de corriente (pila de combustible) consiste en múltiples unidades interconectadas, cada una de las cuales puede esquematizarse como muestra la imagen,donde el combustible (hidrógeno o un compuesto rico en hidrógeno) alimenta continuamente el ánodo, mientras que el cátodo recibe una corriente de aire u otra fuente de oxígeno. Ambos electrodos se conectan con un electrolito que transporta hasta el cátodo los protones generados en el ánodo.



C1) El proceso químico global que ocurre en la celda es simplemente la formación de agua a partir de sus elementos. Escriba en la hoja de respuestas, las semirreacciones que tiene lugar en el ánodo y el cátodo, y calcule el potencial estándar de la celda. Para llevar a cabo el cálculo tenga en cuenta, además de sus propios conocimientos, que los potenciales estándar de oxidación y reducción del agua valen –1,2290 V y –0,8277 V, respectivamente.

▪ En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación:

$$H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \qquad E° = 0{,}0\ V$$

▪ En el cátodo se produce la semirreacción de reducción:

$$½\ O_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2O(l) \qquad E° = 1{,}2290\ V$$

La reacción global es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad E° = 1{,}2290\ V$$

C2) En relación con el funcionamiento de la celda de combustible para producir una corriente eléctrica, seleccione la proposición correcta:
a) En el ánodo tiene lugar la reducción del hidrógeno
b) El cátodo actúa como fuente de electrones para el circuito externo
c) El ánodo es el polo negativo de la celda
d) Las tres respuestas anteriores son falsas

a) Falso. En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación.

b) Falso. En una celda electroquímica los electrones, por el circuito externo, se dirigen de forma espontánea en sentido de potenciales.

c) **Correcto**. En una celda electroquímica el ánodo es el electrodo con menor potencial y se comporta como polo negativo de la celda.

C3) El voltaje experimental de la pila cuando está funcionando (produciendo corriente) suele ser en torno a 0,7 V, valor que claramente no coincide con el de la celda en equilibrio. La causa de esto es:
a) Cuando un generador eléctrico está funcionando, y la pila de combustible es un ejemplo, la tensión en los bornes es siempre menor que la f.e.m. y, además depende de cuánta corriente circula
b) A la energía electroquímica se le añade el calor desprendido, lo que aumenta la tensión de salida
c) Como las corrientes de hidrógeno y oxígeno con que se alimenta la pila de combustible contienen siempre impurezas, el potencial eléctrico se reduce proporcionalmente
d) Las tres respuestas anteriores son falsas

a-b-c) Falso. Las tres propuestas carecen de sentido.

d) **Correcto**. Las tres respuestas anteriores son falsas.

C4) Con los resultados del apartado C1, obtenga la energía de Gibbs estándar del proceso global que tiene lugar en la pila a 25 °C referida a la formación de 1 mol de agua (si no ha resuelto el apartado C1 o tiene dudas sobre el resultado, emplee el valor $E° = 1$ V).

La expresión que relaciona la variación de energía de Gibbs, $\Delta G°$, con el potencial de la celda, $E°$, es:

$$\Delta G° = -nFE°$$

El valor de la energía de Gibbs para la formación de 1 mol de H_2O es:

$$\Delta G° = -(2) \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (1{,}2290\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -237{,}2\ kJ\ mol^{-1}$$

C5) Calcule en la hoja de respuestas el volumen de hidrógeno, medido a 25 °C y 5 bar, que consume la pila para generar un trabajo eléctrico en el circuito exterior de 1 kWh, suponiendo que se trata de un caso ideal en el que $|W_{elec}| = |\Delta G°|$.

Relacionando la energía generada con la energía Gibbs y la cantidad de H_2 consumido:

$$1\ \text{kWh} \cdot \frac{3{,}6{\cdot}10^3\ \text{kJ}}{1\ \text{kWh}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{237{,}2\ \text{kJ}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 15{,}18\ \text{mol}\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado el gas es:

$$V = \frac{(15{,}18\ \text{mol}\ H_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}00\ \text{bar}} \cdot \frac{1{,}013\ \text{bar}}{1\ \text{atm}} = 75{,}2\ \text{L}\ H_2$$

86. INDUSTRIA DE LA ILUMINACIÓN

La química es muy importante en la industria de la iluminación para la fabricación de lámparas (bombillas) con mejores rendimientos cada día. Para conseguir determinados colores a la temperatura de 6.000 K del filamento, se incluyen compuestos iónicos como el $CeBr_3$ que a esa temperatura se sublima parcialmente produciendo un vapor de moléculas neutras de haluro metálico.

El ciclo termodinámico (Ley de Hess) para la sublimación del $CeBr_3$ se puede expresar de la forma siguiente, pasando por un estado intermedio de iones mononucleares en estado gaseoso:

Proceso 1: $(CeBr_3)_{red} \rightarrow Ce^{3+}(g) + 3\ Br^-(g)$ $\quad -\Delta_1 H =$ energía de red

Proceso 2: $Ce^{3+}(g) + 3\ Br^-(g) \rightarrow (CeBr_3)_{molécula}$ $\quad \Delta_2 H =$ energía de enlace

Proceso (1+2): $(CeBr_3)_{red} \rightarrow (CeBr_3)_{molécula}$ $\quad \Delta_3 H =$ energía de sublimación

La energía de red ($\Delta_1 H$) de un sólido se calcula con la expresión de Born-Landé:

$$\Delta_1 H = f\frac{Z_+ Z_- A\, e^2}{r_+ + r_-}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

donde fe^2 es un factor que incluye la carga unidad y los cambios de unidades para poder expresar ($\Delta_1 H$) en kJ mol^{-1}. En este caso, para radios iónicos en nm, $fe^2 = 139$.

La constante A (de Madelung) depende del tipo de red formado por el sólido. En este caso: $A = 2{,}985$; el parámetro n, depende del medio que rodea a los iones, y se puede tomar: $n = 11$; las cargas de los iones (Z_+ y Z_-) deben ser números enteros. Los radios iónicos (r_+ y r_-) se calculan a partir de la estructura de la molécula.

La molécula de $CeBr_3$ es triangular. El radio de Ce^{3+} es 0,115 nm y el del Br^- es 0,182 nm.

1) Calcule la energía de red del proceso.

Sustituyendo en la expresión de Born-Landé se obtiene el valor de la energía de red del $CeBr_3$:

$$\Delta_1 H = -\frac{139 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2{,}985}{(0{,}115 + 0{,}183)} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right) = -3.810 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2) Calcule las energías electrostáticas del proceso 2, teniendo en cuenta la atracción de 3 Br^- a un ion Ce^{3+} y la repulsión entre los tres Br^-, tomados dos a dos.

La expresión para obtener el valor de la energía electrostática (de enlace) es:

$$\Delta_2 H = fe^2 \frac{Z_+ Z_-}{d}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Teniendo en cuenta que por tratarse de una estructura triangular la distancia entre Br^- es $d = (r_+ + r_-)\sqrt{3}$ y que la energía correspondiente a la atracción Ce-Br es negativa y la correspondiente a la repulsión Br-Br es negativa, el valor de la energía de enlace es:

$$\Delta_2 H = 3 \cdot \left[-\frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183)} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] + 3 \cdot \left[\frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183) \cdot \sqrt{3}} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] = -3.092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3) Calcule la energía de sublimación del proceso (1+2).

El valor de la energía de sublimación del proceso (1+2) es:

$$\Delta_3 H = -\Delta_1 H + \Delta_2 H = -(-3.180 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-3.092 \text{ kJ mol}^{-1}) = -718 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para mejorar el rendimiento de la lámpara se añade al $CeBr_3$ una cantidad estequiométrica de CsBr, que a temperatura ambiente forma un sólido mixto de fórmula $CsCeBr_4$.
Cuando la temperatura de sublimación del compuesto desciende, la vida útil de la lámpara aumenta. La estructura del sólido $CsCeBr_4$ es una red de tipo NaCl, formada por cationes Cs^+ y aniones tetraédricos de $CeBr_4^-$.
En este caso, las etapas del proceso de sublimación son:

Proceso 1A: $(CsCeBr_4)_{red} \rightarrow Cs^+(g) + CeBr_4^-(g)$ $\quad -\Delta_{1A}H =$ energía de red
Proceso 2A: $CeBr_4^-(g) \rightarrow Ce^{3+}(g) + 4\ Br^-(g)$ $\quad -\Delta_{2A}H =$ energía de electrostática
Proceso 3A: $Ce^{3+}(g) + 3\ Br^-(g) \rightarrow (CeBr_3)_{molécula}$ $\quad \Delta_{3A}H =$ energía de enlace
Proceso 4A: $Cs^+(g) + Br^-(g) \rightarrow (CsBr)_{molécula}$ $\quad \Delta_{4A}H =$ energía de enlace
Proceso total: $(CsCeBr_4)_{red} \rightarrow (CeBr_3)_{molécula} + (CsBr)_{molécula}$ $\quad -\Delta_{total}H =$ energía de sublimación

Con estos datos calcule paso a paso en los siguientes puntos, la energía de sublimación ($\Delta_{total}H$) del $CsCeBr_4$.
Para el proceso 1A y, para todos los demás, debe utilizar la fórmula de Born-Landé pero debe tener cuidado con los signos de cada etapa. La constante de Madelung es 1,75 y la distancia Cs–Ce en la red es 0,617 nm. El anión: $CeBr_4^-$ es un tetraedro en el que la relación entre el lado y el radio (distancia de un vértice al centro de gravedad) es $(2\sqrt{6})/3 = 1{,}633$. El exponente de Born del CsBr es $n = 11$. El radio del Cs^+ es 0,181 nm.

4) Calcule la energía de red del $CsCeBr_4$.

Sustituyendo en la expresión de Born-Landé se obtiene el valor de la energía de red del $CsCeBr_4$:

$$\Delta_{1A}H = -\frac{139 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1{,}75}{0{,}617} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right) = -358\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5) Calcule la energía electrostática del proceso 2A.

Sustituyendo en la expresión de energía electrostática:

$$\Delta_{2A}H = 4 \cdot \left[\frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183)} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] + 6 \cdot \left[-\frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183) \cdot 1{,}633} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] = 3.543\ \text{kJ mol}^{-1}$$

6) Calcule la energía de enlace del proceso 3A.

La energía del proceso 3A es la misma que la del proceso 2:

$$\Delta_{3A}H = 3 \cdot \left[-\frac{139 \cdot 3 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183)} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] + 3 \cdot \left[\frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{(0{,}115 + 0{,}183) \cdot \sqrt{3}} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right)\right] = -3.092\ \text{kJ mol}^{-1}$$

7) Calcule la energía de enlace del proceso 4A.

La energía del proceso 4A es:

$$\Delta_{4A}H = -\frac{139 \cdot 1 \cdot 1}{(0{,}181 + 0{,}183)} \cdot \left(1 - \frac{1}{11}\right) = -348\ \text{kJ mol}^{-1}$$

8) Calcule la energía de sublimación del $CsCeBr_4$.

El valor de la energía de sublimación del proceso 1+2 es:

$$\Delta_{total}H = -\Delta_{1A}H - \Delta_{2A}H + \Delta_{3A}H + \Delta_{4A}H = [-(-358) - (-3.543) + (-3.092) + (-348)]\ \text{kJ mol}^{-1} =$$
$$= 461\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Por último, indique su opinión sobre la idea de añadir CsBr al $CeBr_3$ en el filamento de la lámpara.

La adición del CsBr es favorable ya que disminuye la energía de red.

87. EL HIERRO Y SALAMANCA

El casco antiguo de Salamanca fue declarado en el año 1988 Patrimonio de la Humanidad. En esta zona es posible encontrar los principales edificios históricos de su Universidad, que este año 2018 cumple el VIII centenario de su fundación. En ellos suelen aparecer mensajes escritos con letras de color rojo ocre, entre los que destacan los famosos "vítores", símbolo estudiantil de la celebración de un doctorado.

La mayor parte de estos mensajes están escritos con óxido de hierro(III), uno de los pigmentos de color rojo ocre más empleado desde la Antigüedad, y que se conoce como hematita. Además, aunque escasos, algunos "vítores" son de color negro y están pintados con óxido de hierro(II) o wüstita.

A) Se quiere conocer el contenido de óxido de hierro(III) presente en el pigmento con el que se escribió en el siglo XVII un mensaje en una de las paredes del Patio de las Escuelas. Para ello se toman 0,300 g de muestra y se disuelven en 10 mL de ácido nítrico concentrado, obteniéndose una disolución de Fe(III). Después, una porción de 2,00 mL de esta disolución se lleva a un matraz Erlenmeyer, se diluye añadiendo 20 mL de agua desionizada, se ajusta el pH a 3,0 y se valora añadiendo desde la bureta una disolución 0,100 M de AEDT ($H_2L_2^{2-}$) en forma simplificada). En la reacción de valoración se forma un compuesto muy estable, FeL^-.

a) Teniendo en cuenta la estructura representada en la Figura 1:

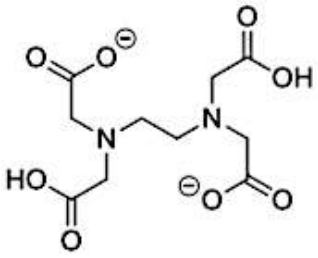


Figura 1. AEDT ($H_2L_2^{2-}$)

justifique el carácter del AEDT y del Fe(III) como ácidos o bases de Lewis para la formación de FeL^- según la reacción [1]:

$$Fe^{3+} + H_2L_2^{2-} \rightarrow FeL^- + 2\,H^+$$

Según la teoría ácido-base propuesta por Lewis (1916):

- ácido es una especie química que posee huecos electrónicos (orbitales atómicos vacíos) que pueden albergar un par de electrones.
- base es una especie química que posee pares de electrones solitarios que puede compartir con un ácido.

La estructura electrónica abreviada del Fe ($Z = 26$) es [Ar] $4s^2\ 3d^6$. De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

le corresponde una distribución de los electrones en los orbitales $4s$ y $3d$:

$4s$	$3d$				
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑

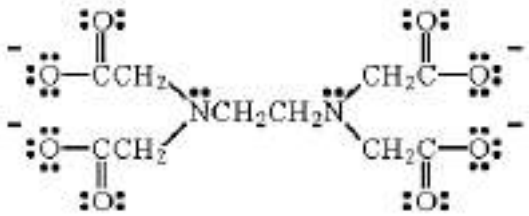
Si el hierro pierde tres electrones, los más alejados del núcleo, que son dos del orbital $4s$ y otro de uno de los orbitales $3d$ se transforma en Fe^{3+} y su estructura electrónica es [Ar] $3d^5$:

$4s$	$3d$				
	↑	↑	↑	↑	↑

Como se observa, el Fe^{3+} presenta un orbital atómico vacío, por tanto, se comporta como un ácido de Lewis.

Generalmente, los cationes metálicos suelen comportarse como ácidos de Lewis ya que poseen huecos electrónicos.

Como se puede observar en la imagen que muestra la estructura del AEDT:



Cada átomo de N presenta un par de electrones solitario y cada uno de los cuatro grupos carboxilo puede ceder el H ácido quedando, entonces, el átomo de oxígeno rodeado de 3 pares de electrones solitarios, por tanto, el AEDT se comporta como una base de Lewis.

b) Si se emplearon 6,20 mL de AEDT 0,100 M para valorar el Fe(III) de la disolución. ¿Cuál es el porcentaje en masa de óxido de hierro(III) en la muestra de pigmento analizada?

La cantidad de Fe^{3+} que reacciona con $H_2L_2^{2-}$ es:

$$6{,}20\ \text{mL}\ H_2L_2^{2-}\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ H_2L_2^{2-}}{1\ \text{mL}\ H_2L_2^{2-}\ 0{,}0100\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Fe^{3+}}{1\ \text{mmol}\ H_2L_2^{2-}} = 0{,}620\ \text{mmol}\ Fe^{3+}$$

La cantidad total Fe^{3+} que contiene la muestra es:

$$0{,}620\ \text{mmol}\ Fe^{3+} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mL total}}{2{,}00\ \text{mL valorado}} = 6{,}20\ \text{mmol}\ Fe^{3+}$$

Relacionando Fe^{3+} con la muestra de óxido se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{6{,}20\ \text{mmol}\ Fe^{3+}}{0{,}300\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Fe_2O_3}{2\ \text{mmol}\ Fe^{3+}} \cdot \frac{159{,}6\ \text{mg}\ Fe_2O_3}{1\ \text{mmol}\ Fe_2O_3} \cdot \frac{1\ \text{g}\ Fe_2O_3}{10^3\ \text{mg}\ Fe_2O_3} \cdot 100 = 82{,}5\ \%\ Fe_2O_3$$

c) El punto final de la valoración anterior se puede detectar visualmente si se añade a la disolución a valorar en el Erlenmeyer una pequeña cantidad de un indicador H_2Ind^{2-}, que forme un compuesto coloreado con el Fe(III), $FeInd^-$. De este modo, justo al añadir un pequeñísimo exceso de AEDT se producirá una reacción de desplazamiento [2], desapareciendo el color de la disolución, que se vuelve incolora. Sabiendo que log K de la reacción [1] es 25,1, y que log K de la reacción equivalente de Fe^{3+} con H_2Ind^{2-} es 16,5, calcule el valor de la constante de la reacción de desplazamiento:

$$\mathbf{FeInd^- + H_2L_2^{2-} \rightleftharpoons FeL^- + H_2Ind^{2-}} \qquad \mathbf{[2]}$$

La expresión de la constante K_2 de la reacción problema es:

$$K_2 = \frac{[FeL^-]\,[H_2Ind^{2-}]}{[FeInd^-]\,[H_2L_2^{2-}]}$$

Las ecuaciones químicas de las reacciones cuyas constantes de equilibrio son conocidas son:

$$Fe^{3+} + H_2L_2^{2-} \rightleftharpoons FeL^- + 2\ H^+ \qquad [1]$$

$$Fe^{3+} + H_2Ind^{2-} \rightleftharpoons FeInd^- + 2\ H^+ \qquad [1bis]$$

Las expresiones de ambas constantes son:

$$K_1 = \frac{[\mathrm{FeL^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{H_2L_2^{2-}}]} = 10^{25,1} \qquad K_{1\mathrm{bis}} = \frac{[\mathrm{FeInd^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{H_2Ind^{2-}}]} = 10^{16,5}$$

Como se observa, el valor de $[\mathrm{Fe^{3+}}]$ no aparece en la expresión de la K_2 a calcular, por tanto, despejando dicho valor en K_1 y $K_{1\mathrm{bis}}$:

$$\left.\begin{array}{r} [\mathrm{Fe^{3+}}] = \dfrac{1}{K_1}\cdot\dfrac{[\mathrm{FeL^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H_2L_2^{2-}}]} \\ [\mathrm{Fe^{3+}}] = \dfrac{1}{K_{1\mathrm{bis}}}\cdot\dfrac{[\mathrm{FeInd^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H_2Ind^{2-}}]} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{1}{K_1}\cdot\frac{[\mathrm{FeL^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H_2L_2^{2-}}]} = \frac{1}{K_{1\mathrm{bis}}}\cdot\frac{[\mathrm{FeInd^-}]\,[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H_2Ind^{2-}}]}$$

Simplificando y ordenando se obtiene:

$$K_2 = \frac{[\mathrm{FeL^-}]\,[\mathrm{H_2Ind^{2-}}]}{[\mathrm{FeInd^-}]\,[\mathrm{H_2L_2^{2-}}]} = \frac{K_1}{K_{1\mathrm{bis}}} \qquad \rightarrow \qquad K_2 = \frac{10^{25,1}}{10^{16,5}} = 10^{8,6}$$

B) Al laboratorio de análisis llega otra muestra de 0,300 g correspondiente a un "vítor" de pigmento negro que contiene una mezcla de óxido y sales de Fe(II). Este tipo de pigmento es menos duradero que el anterior, y pierde más rápidamente el color debido a la mayor solubilidad en agua de los compuestos de Fe(II). Para determinar el contenido en Fe(II), la muestra se disuelve adecuadamente con el fin de asegurar que todo el hierro se encuentra como Fe(II) en disolución, en un volumen final de 10,0 mL. Al igual que en el procedimiento anterior, se toman 2,00 mL de dicha disolución, se llevan a un matraz Erlenmeyer, y se añaden 20 mL de agua y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado para mantener un medio fuertemente ácido. Posteriormente, se procede a realizar una valoración redox empleando una disolución de permanganato de potasio 0,0100 M.

a) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, indicando las especies que actúan como oxidante y como reductor.

(Datos. $E°\ (\mathrm{MnO_4^-|Mn^{2+}}) = 1{,}51\mathrm{V}$; $E°\ (\mathrm{Fe^{3+}|Fe^{2+}}) = 0{,}77\mathrm{V}$).

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Por ese motivo, la especie que presenta mayor potencial, $\mathrm{MnO_4^-}$ ($E° = 1{,}51$ V), se comporta como oxidante y se reduce; y la de menor potencial, $\mathrm{Fe^{2+}}$ ($E° = 0{,}77$ V), como reductor y se oxida.

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $\mathrm{MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)}$

oxidación: $\mathrm{Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-}$

Igualando el número de electrones intercambiados se obtiene la ecuación química ajustada del proceso:

$$\mathrm{MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,Fe^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) + 5\,Fe^{3+}(aq)}$$

b) Sabiendo que se gastan 8,00 mL de la disolución de permanganato de potasio en la valoración, determine el contenido de Fe(II) como porcentaje en masa de óxido de hierro(II) en la muestra.

La cantidad de $\mathrm{Fe^{2+}}$ que reacciona con $\mathrm{MnO_4^-}$ es:

$$8{,}00\ \mathrm{mL\ MnO_4^-\ 0{,}0100\ M} \cdot \frac{0{,}0100\ \mathrm{mmol\ MnO_4^-}}{1\ \mathrm{mL\ MnO_4^-\ 0{,}0100\ M}} \cdot \frac{5\ \mathrm{mmol\ Fe^{2+}}}{1\ \mathrm{mmol\ MnO_4^-}} = 0{,}400\ \mathrm{mmol\ Fe^{2+}}$$

La cantidad total Fe^{2+} que contiene la muestra es:

$$0{,}400\ \text{mmol}\ Fe^{2+} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mL total}}{2{,}00\ \text{mL valorado}} = 2{,}00\ \text{mmol}\ Fe^{2+}$$

Relacionando Fe^{2+} con la muestra de óxido se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{0{,}400\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{0{,}300\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mmol FeO}}{1\ \text{mmol}\ Fe^{2+}} \cdot \frac{71{,}8\ \text{mg FeO}}{1\ \text{mmol FeO}} \cdot \frac{1\ \text{g FeO}}{10^3\ \text{mg FeO}} \cdot 100 = 47{,}9\ \%\ \text{FeO}$$

PROBLEMAS de la XXXII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Santander, 10-12 mayo 2019)

88. EL COBRE Y EL PALACIO DE FESTIVALES DE CANTABRIA

A) El Palacio de Festivales de Cantabria, situado frente a la Bahía de Santander, es un emblemático teatro de la ciudad que se ha convertido en un símbolo arquitectónico y cultural del Santander del siglo XX. Obra del arquitecto Saínz de Oiza, se termino de construir en 1990, acogiendo desde entonces el Festival Internacional que se celebra en la Plaza Porticada.

Los materiales que predominan en el edificio son el mármol y el llamado "cobre verde". Este último se forma por oxidación del cobre metálico en ambientes húmedos y en presencia de dióxido de carbono, originándose carbonatos básicos de cobre, de color verde. De este modo, el cobre se recubre de una pátina adherente e impermeable que lo protege de un posterior ataque.

1) Indique razonadamente, con los siguientes datos y escribiendo las semirreacciones necesarias, si el cobre metálico reaccionará en condiciones estándar con:

a) Agua pura.

b) Ácidos no oxidantes.

(Datos. Potencial de reducción estándar, $E°$ (V): $(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$; $(H_2O|H_2) = -0{,}87$; $(H^+|H_2) = 0$).

Una reacción espontánea es aquella en la que se cumple que $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la célula, $E°$, viene dado por la expresión $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

a-b) Reacción del Cu con agua o con ácidos no oxidantes. Las semirreacciones que tienen lugar son:

oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$ $\quad E° = -0{,}34$ V

reducción: $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E° = 0$ V

global: $Cu(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$ $\quad E° = -0{,}34$ V

Teniendo en cuenta el potencial de la reacción, $E° < 0$, en condiciones estándar, es no espontánea, por tanto, el cobre no reacciona ni con agua con ácidos no oxidantes. Para que un ácido reaccionase con el cobre debería tener un potencial de reducción, $E° > +0{,}34$ V.

2) Razone como influyen en las reacciones anteriores:

a) El pH

b) La precipitación del catión Cu^{2+}.

La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de la reacción en cualesquiera condiciones:

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{n}\log Q$$

Considerando que $p_{H_2} = 1$ atm, y que por ello no afecta, la expresión de esta ecuación queda de la forma:

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{2}\left(\log\frac{[Cu^{2+}]\,p_{H_2}}{[H^+]^2}\right) = -0{,}34 - 0{,}0296\log\,[Cu^{2+}] - 0{,}0592\,pH$$

La disminución del pH y el aumento de la precipitación del Cu^{2+} favorecen la oxidación del Cu, pero ambos cambios deberían ser demasiado grandes para poder hacer positivo el signo de E, lo que implica que difícilmente la reacción se volverá espontánea.

B) La yodometría es un método volumétrico de análisis para determinar oxidantes. Consiste en añadir un exceso de yoduro de potasio, KI, a la muestra disuelta en medio ácido y valorar el yodo, I_2, producido con una disolución de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, de concentración conocida. Esta disolución se añade hasta que se desaparece el color pardo-rojizo del del yodo al reducirse de nuevo a yoduro mientras que el tiosulfato se oxida a tetrationato, $S_4O_6^{2-}$.
Sin embargo, no puede prepararse con mucha antelación una disolución de tiosulfato de sodio de concentración conocida porque este compuesto se va alterando con el tiempo. Por ello, sus disoluciones se valoran inmediatamente antes de usarse mediante una yodometría con un oxidante puro como el dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$.
En un laboratorio de Química Analítica, para determinar la concentración de una disolución de tiosulfato de sodio, se pesan 0,100 g de dicromato de potasio, se disuelven en 80 mL de agua desionizada, se añaden 20 mL de ácido clorhídrico, HCl, diluido y 2,0 g de yoduro de potasio. La valoración del yodo producido consume 20,4 mL de la disolución de tiosulfato de sodio.
3) Indique las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.
(Datos. Potencial de reducción estándar $E°$ (V): $(Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}) = +1{,}33$; $(S_4O_6^{2-}|S_2O_3^{2-}) = +0{,}080$; $(I_2|I^-) = +0{,}54$).

▪ Valoración de yodo con tiosulfato

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$

oxidación: $2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

Añadiendo los iones que faltan ($4\ Na^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ KI + Na_2S_4O_6$$

▪ Valoración de tiosulfato con dicromato

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $3\ (2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ I^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($8\ K^+$ y $14\ Cl^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 14\ HCl \rightarrow 2\ CrCl_3 + 3\ I_2 + 8\ KCl + 7\ H_2O$$

4) Calcule la concentración molar de la disolución de tiosulfato de sodio.

El KI se encuentra en exceso ya que debe reaccionar con el I_2 formado para formar I_3^- (I_2 soluble):

$$I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$$

Relacionando dicromato con yodo:

$$0{,}100\ g\ K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{10^3\ mg\ K_2Cr_2O_7}{1\ g\ K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{1\ mmol\ K_2Cr_2O_7}{294{,}2\ mg\ K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{3\ mmol\ I_2}{1\ mmol\ K_2Cr_2O_7} = 1{,}02\ mmol\ I_2$$

Relacionando yodo con tiosulfato se obtiene la concentración de esta disolución:

$$\frac{1{,}02\ \text{mmol}\ I_2 \cdot \dfrac{2\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3}{1\ \text{mmol}\ I_2}}{20{,}4\ \text{mL disolución}} = 0{,}100\ \text{M}$$

C. Un oxidante que puede determinarse mediante una yodometría es el catión Cu^{2+}, que en este procedimiento reacciona con los iones yoduro y precipita como yoduro de cobre(I), CuI. Para determinar el cobre contenido en una muestra ha disolverse esta de manera que el cobre quede disuelto como Cu^{2+}.
En este sentido, se envía para su análisis al laboratorio de Química Analítica una muestra de "cobre verde" de 27,3 g; se trata con ácido acético, CH_3COOH, hasta conseguir que todo el cobre pase a la disolución por formación de $Cu(CH_3COO)_2$ y se filtra. El filtrado se completa a 100 mL con agua desionizada en un matraz aforado. Se toman 20,0 mL de esta disolución, se añaden 2,0 g de yoduro de potasio y se valoran con una bureta, hasta de decolorar el yodo, con la disolución de tiosulfato de sodio valorada anteriormente, consumiéndose 8,60 mL.
5) Indique las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.
(Datos. Potencial de reducción estándar $E°$ (V): $(Cu^{2+}|CuI) = +0{,}87$; $(I_2|I^-) = +0{,}54$).

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+)$

oxidación: $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$2\ Cu^{2+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Cu^+ + I_2$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\ K^+$ y $4\ CH_3COO^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ Cu(CH_3COO)_2 + 2\ KI \rightarrow 2\ CuCH_3COO + I_2 + 2\ KCH_3COO$$

5) Calcule el porcentaje en masa de carbonato básico de cobre que contiene el "cobre verde", admitiendo que este carbonato tiene la misma composición que la malaquita: dihidróxido de carbonato de cobre(II), $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$.

Relacionando tiosulfato con yodo:

$$8{,}60\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3}{1\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}100\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ I_2}{2\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3} = 0{,}430\ \text{mmol}\ I_2$$

Relacionando yodo con Cu^{2+} y con carbonato básico de cobre:

$$0{,}430\ \text{mmol}\ I_2 \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Cu^{2+}}{1\ \text{mmol}\ I_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{2\ \text{mmol}\ Cu^{2+}} = 0{,}430\ \text{mmol}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

$$0{,}430\ \text{mmol}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2 \cdot \frac{221{,}0\ \text{mg}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{1\ \text{mmol}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} = 95{,}0\ \text{mg}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

Teniendo en cuenta que se ha analizado una alícuota de 20,0 mL, la cantidad total de carbonato de básico de cobre en la muestra es:

$$100\ \text{mL muestra} \cdot \frac{95{,}0\ \text{mg}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{20{,}0\ \text{mL alícuota}} \cdot \frac{1\ \text{g}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{10^3\ \text{mg}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} = 0{,}475\ \text{g}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

El contenido de carbonato básico de cobre en el "cobre verde" es:

$$\frac{0{,}475\ \text{g}\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{27{,}3\ \text{g cobre verde}} \cdot 100 = 1{,}74\ \%\ CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

D. Para comprobar el contenido total de cobre en el "cobre verde" se envía al laboratorio de Química Analítica una muestra de 2,50 g; se disuelve en las condiciones adecuadas en ácido nítrico, HNO_3, se filtra y el filtrado se completa con agua desionizada a 500 mL en un matraz aforado. Se toman 50,0 mL de esta disolución y se realiza una electrólisis, en las condiciones adecuadas, depositándose en el cátodo cobre metálico producto de la reducción del catión Cu^{2+} obtenido en la disolución de la muestra en ácido nítrico.

7) Si la intensidad de la corriente eléctrica en la electrólisis fue de 0,800 A y el tiempo de duración de la misma fue de 15,0 min, calcule el porcentaje en masa de cobre total en el "cobre verde".

La ecuación química correspondiente a la reacción de reducción que tiene lugar en el cátodo es:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

La cantidad de corriente que la cuba es:

$$0{,}800\ A \cdot 15{,}0\ min \cdot \frac{60\ s}{1\ h} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C\ (A\ s)} = 7{,}46{\cdot}10^{-3}\ mol\ e^-$$

Relacionando electrones y cobre se obtiene la masa de este que deposita:

$$7{,}46{\cdot}10^{-3}\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{63{,}5\ g\ Cu}{1\ mol\ Cu} = 0{,}237\ g\ Cu$$

Teniendo en cuenta que se ha analizado una alícuota de 50,0 mL, la cantidad total de cobre en la muestra es:

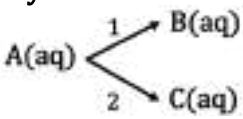
$$500\ mL\ muestra \cdot \frac{0{,}237\ g\ Cu}{50{,}0\ mL\ alícuota} = 2{,}37\ g\ Cu$$

El contenido de cobre en el "cobre verde" es:

$$\frac{2{,}37\ g\ Cu}{2{,}50\ g\ cobre\ verde} \cdot 100 = 94{,}8\ \%\ Cu$$

89. REACCIONES EN PARALELO

Un grupo de investigación en el área de la Química estudia las reacciones por las que un compuesto A en disolución se transforma en los productos B y C:



Se trata de un claro ejemplo de reacciones en paralelo, según el cual el mismo reactivo A participa simultánea e independientemente en dos reacciones (1 y 2), obteniendo en cada una de ellas productos diferentes, B y C, respectivamente.

En el marco del proyecto de investigación, uno de sus miembros (Felipe) se encarga de predecir los parámetros termodinámicos y cinéticos de estas reacciones, como paso previo a la tarea experimental, para así poder realizar el mejor diseño posible de los experimentos. Un tipo de experimentos consistirá en medir la evolución temporal de la concentración de las especies A, B y C en un reactor discontinuo isotermo e isócoro (de volumen constante).

En este sentido, otro miembro del grupo de investigación (Luisa) solicita a Felipe que, a partir de las estimaciones teóricas, le proporcione para el día siguiente la concentración predicha de las tres especies transcurridos 5,00 s desde el inicio de las reacciones, si la concentración molar inicial de A, $[A]_0$, = 1,00 mol dm^{-3} y T = 25 °C. Sin embargo, esa misma tarde a Felipe se le estropea el ordenador por un virus informático y, de todos los datos que disponía de estas reacciones, solo puede recuperar la siguiente información:

- **las energías de activación de las reacciones: $E_{a1} = 70{,}0$ kJ mol^{-1}; $E_{a2} = 80{,}0$ kJ mol^{-1}**
- **los factores preexponenciales o factores de frecuencia (en unidades del S.I., excepto el volumen que se expresa dm^3): $A_1 = 1{,}00\cdot10^{12}$; $A_1 = 2{,}00\cdot10^{12}$**
- **la reacción 1 es una reacción elemental**
- **la velocidad de la reacción 2 es independiente de la concentración molar de A, [A].**

Sin embargo, Felipe cree poder proporcionar a Luisa la información solicitada en plazo con la información disponible.

1) Explique cómo podría calcular Felipe la información solicitada por Luisa. Para ello, calcule las concentraciones de A, B y C al cabo de 5,00 s, determinando en el proceso de cálculo las constantes cinéticas implicadas, las ecuaciones cinéticas de las variaciones temporales de cada componente y la integración de dichas ecuaciones.

A partir de la información facilitada se deduce que:

- la reacción 1 es orden 1 (se trata de una reacción elemental en la que el coeficiente estequiométrico de A es 1)
- la reacción 2 es orden 0 (se trata de una reacción en la que la velocidad no depende de [A]).

De acuerdo acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889) para la constante de velocidad, k:

$$k = A\ \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

los valores de las constantes de velocidad de las reacciones 1 y 2 a la temperatura de 25 °C son:

$$k_1 = (1{,}00\cdot10^{12}\ \text{s}^{-1})\cdot\exp\left(-\frac{70{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}529\ \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = (2{,}00\cdot10^{12}\ \text{s}^{-1})\cdot\exp\left(-\frac{80{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}0187\ \text{s}^{-1}$$

▪ Las ecuaciones de velocidad de ambas reacciones son:

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_1\,[\mathrm{A}] - k_2 \qquad \frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1\,[\mathrm{A}] \qquad \frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_2$$

La integración de la primera ecuación de velocidad de la reacción 1 permite calcular [A] para un determinado valor de t:

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{-k_1[\mathrm{A}] - k_2} = dt \qquad \text{dividiendo el miembro de la derecha por } k_1$$

$$\frac{\frac{1}{k_1}d[\mathrm{A}]}{-\frac{k_1}{k_1}[\mathrm{A}] - \frac{k_2}{k_1}} = dt \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{k_1}\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}] + \frac{k_2}{k_1}} = dt$$

Integrando esta ecuación se obtiene:

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]_0 + \frac{k_2}{k_1}}{[\mathrm{A}] + \frac{k_2}{k_1}} = k_1\,t \quad \rightarrow \quad [\mathrm{A}] = \frac{[\mathrm{A}]_0 + \frac{k_2}{k_1}}{e^{k_1\,t}} - \frac{k_2}{k_1}$$

La integración de la tercera ecuación de velocidad de la reacción 2 permite calcular [C] para un determinado valor de t:

$$[\mathrm{C}] = k_2\,t$$

Sustituyendo se obtiene que los valores de [A] y [C] a los 5,00 s, son:

$$[\mathrm{A}] = \frac{1{,}00 + \frac{0{,}0187}{0{,}529}}{e^{(0{,}529\cdot 5{,}00)}} - \frac{0{,}0187}{0{,}529} = 0{,}0354\ \mathrm{M} \qquad [\mathrm{C}] = 0{,}0187 \cdot 5 = 0{,}0935\ \mathrm{M}$$

El valor de [B] se obtiene realizando un balance de materia:

$$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}]$$

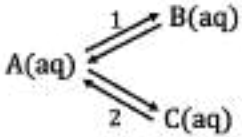
$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] - [\mathrm{C}] = (1{,}00 - 0{,}767 - 0{,}0935) = 0{,}870\ \mathrm{M}$$

Una vez calculada la información que le pide Luisa, a Felipe le entran dudas de si realmente la reacción 1 es elemental ya que recupera otra información del ordenador. Se refiere exclusivamente a la reacción 1, puesto que la reacción 2 se ha bloqueado por la adición de un inhibidor. En estas condiciones, el tiempo necesario para que la concentración molar de B,[B], alcance la mitad de su concentración final (a tiempo infinito) es independiente de $[\mathrm{A}]_0$. Ese tiempo se corresponde con el periodo de semirreacción de la reacción 1, es decir, el tiempo requerido para que se transforme la mitad inicial del reactivo A.

2) Razone si la nueva información de que el periodo de semirreacción de la reacción es independiente de $[\mathrm{A}]_0$ modificará o no los cálculos realizados en el apartado anterior. En caso afirmativo, obtenga los nuevos valores.

Si el periodo de semirreacción no depende de $[\mathrm{A}]_0$ quiere decir que se trata de una reacción de orden 1, y como en el apartado anterior se asumió que se trataba de una reacción elemental con coeficientes estequiométricos 1:1, quería decir que era una reacción de orden 1. Por tanto, como el orden de reacción sigue siendo el mismo, no cambian los valores obtenidos en el apartado anterior.

Al cabo de unas semanas, cuando Luisa finaliza los experimentos acerca de la cinética de estas reacciones, concluye en base a los mismos que ambas reacciones son reversibles, por lo que el esquema de reacciones en paralelo pasaría a ser el siguiente:



En ese tiempo, Felipe ha calculado de nuevo las entalpías de reacción: $\Delta_1 H° = -10{,}0$ kJ mol^{-1} y $\Delta_2 H° = -5{,}00$ kJ mol^{-1}. Además, puesto que las reacciones son reversibles, también ha estimado las constantes cinéticas (o de velocidad) de las reacciones inversas a $T = 25$ °C (en unidades del S.I., excepto el volumen que se expresa dm^3): $k_1' = 1{,}00\cdot10^{-2}$; $k_2' = 3{,}00\cdot10^{-3}$.

3) Con la información disponible y asumiendo que las entalpías de reacción son independientes de la temperatura, clacule las constantes de ambos equilibrios a 25,0 °C y 200 °C, y determine las concentraciones de A, B y C que se alcanzarán en el equilibrio dentro del reactor discontinuo, isotermo e isócoro para $[A]_0 = 1{,}00$ mol dm^{-3} y $T = 200$ °C.

Para la reacción 1, las ecuaciones de velocidad correspondientes a la reacción directa e inversa son, respectivamente:

$$v_{\text{directa}} = k\,[\text{A}] \qquad v_{\text{inversa}} = k'\,[\text{B}]$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k\,[\text{A}] = k'\,[\text{B}]$$

se obtiene:

$$\frac{k}{k'} = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

Según la ley de acción de masas, la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

Igualando ambas expresiones se obtiene:

$$K = \frac{k}{k'}$$

▪ Los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones 1 y 2, a 25 °C, son:

$$K_1 = \frac{0{,}529\ \text{s}^{-1}}{1{,}00\cdot10^{-2}\ \text{s}^{-1}} = 52{,}9 \qquad K_2 = \frac{0{,}0187\ \text{s}^{-1}}{3{,}00\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}} = 6{,}23$$

▪ La ecuación de van't Hoff (1884) que relaciona la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura permite calcular las constantes de equilibrio de ambas reacciones a 200 °C:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{K_{1\,(200)}}{52{,}9} = \frac{-10{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(25+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_{1\,(200)} = 11{,}9$$

$$\ln\frac{K_{2\,(200)}}{6{,}23} = \frac{-5{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(25+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_{2\,(200)} = 2{,}95$$

▪ Las expresiones de las constantes de equilibrio de ambas reacciones son:

$$K_1 = \frac{[B]}{[A]} \qquad K_2 = \frac{[C]}{[A]}$$

Igualando ambas expresiones se tiene

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2} = 4{,}03$$

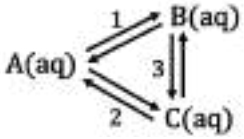
y teniendo en cuenta el balance de materia:

$$[A] = [A]_0 - [B] - [C]$$

Se obtiene que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A] = 0{,}0600\ M \qquad [B] = 0{,}752\ M \qquad [C] = 0{,}188\ M$$

Luisa sospecha que el mecanismo global de la reacción puede ser el siguiente:



4) Razone cómo influiría la existencia de la reacción 3 sobre las concentraciones de A, B y C en el equilibrio en comparación con el resultado obtenido en el apartado 3.

Al tratarse de un proceso cíclico con tres reacciones en equilibrio, las concentraciones de todas las especies se mantienen constantes mientras no varíe la temperatura.

90. EL HIDROCARBURO DESCONOCIDO

Dos montañeros se ven sorprendidos por una ventisca y buscan abrigo en un refugio abandonado. En el interior del refugio, la temperatura solo es de 5 °C, por lo que deciden encender una vieja estufa alimentada por una bombona en la que se indica únicamente que contiene un hidrocarburo. Pasada la ventisca, uno de los montañeros que es aficionado la química, decide llevarse la bombona que contiene el hidrocarburo para tratar de hallar el compuesto concreto con que se han calentado.
Para ello, en primer lugar, quema el hidrocarburo con exceso de oxígeno, recogiendo los gases de combustión. Estos gases de combustión son enfriados hasta lograr la condensación completa del agua. Posteriormente, haciendo burbujear los gases de combustión (libres ya de agua) en una disolución concentrada de hidróxido de sodio, se consigue la absorción en la misma del dióxido de carbono.
1) Determine la fórmula empírica del hidrocarburo, conocidas la masa de agua condensada (7,20 g) y la masa inicial (100 g) y final –esto es, tras el burbujeo de los gases de combustión– (117,6 g) de la disolución concentrada de hidróxido de sodio.

▪ La masa de H_2O proporciona la cantidad de H contenida en el hidrocarburo:

$$7{,}20\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 0{,}800\ \text{mol H}$$

▪ La diferencia entre las masas de disolución de NaOH proporciona la masa de CO_2 absorbida que a su vez permite calcular la cantidad de C en el hidrocarburo:

$$(117{,}6 - 100)\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}400\ \text{mol C}$$

La relación entre los moles de átomos de cada elemento proporciona la fórmula empírica del hidrocarburo:

$$\frac{0{,}800\ \text{mol H}}{0{,}400\ \text{mol C}} = 2\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } (CH_2)_n$$

Para conocer la fórmula molecular, el montañero mide en un recipiente cerrado de 10,4 L la densidad de la mezcla formada por la cantidad desconocida de hidrocarburo, 3,20 g de oxígeno y 0,180 g de vapor de agua (debido a los restos de agua que quedaron en el recipiente al lavarlo previamente), todos ellos en fase gaseosa. La densidad de la mezcla (sin reaccionar) es 1,629 kg m^{-3} y 20 °C.
2) Determine la fórmula molecular del hidrocarburo, asumiendo que todos los gases tienen comportamiento ideal.

A partir de la ecuación de estado del gas ideal se obtiene el número de moles de hidrocarburo gaseoso (n) contenidos en el recipiente:

$$\left(n + 0{,}180\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} + 3{,}20\ \text{g}\ O_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{32{,}0\ \text{g}\ O_2}\right) = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 10{,}4\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}}$$

Se obtiene, $n = 0{,}323$ mol hidrocarburo.

A partir de la densidad de la mezcla se obtiene la masa de hidrocarburo gaseoso (m) contenida en el recipiente:

$$1{,}629\ \text{kg m}^{-3} \cdot \frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^3\ \text{L}} = \frac{(m + 0{,}180 + 3{,}20)\ \text{g}}{10{,}4\ \text{L}} \quad \rightarrow \quad m = 13{,}6\ \text{g hidrocarburo}$$

Relacionando los dos valores obtenidos se obtiene la masa molar del hidrocarburo:

$$\frac{13{,}6\ \text{g hidrocarburo}}{0{,}323\ \text{mol hidrocarburo}} = 42{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

A partir de este valor y la fórmula empírica obtenida en el apartado anterior se determina la fórmula molecular del hidrocarburo:

$$n \cdot \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 3\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) = 42{,}0\ \text{g mol}^{-1} \quad \rightarrow \quad n = 3$$

La fórmula molecular del hidrocarburo es C_3H_6.

Por su experiencia previa con hidrocarburos, el montañero aficionado a la química está convencido de que la fórmula molecular del combustible es C_4H_8 y de que, además, el compuesto presenta isomería geométrica y no contiene ningún ciclo en la molécula.
3) Indique razonadamente la formula estructural semidesarrollada y el nombre del hidrocarburo de acuerdo con las reglas dictadas por la IUPAC, suponiendo que la intuición del montañero es acertada.

La fórmula del hidrocarburo saturado de cuatro carbonos es C_4H_{10}, como la fórmula propuesta tiene ocho átomos de hidrógeno menos quiere decir que presenta una insaturación (doble enlace) por lo que se trata alqueno u olefina. Además, como el hidrocarburo presenta isomería geométrica, su fórmula semidesarrollada y su nombre IUPAC son:

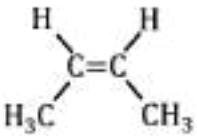
$CH_3–CH=CH–CH_3$ but-2-eno

4) Escriba las fórmulas y los nombres de acuerdo con las reglas dictadas por la IUPAC de todos los posibles isómeros que tengan de fórmula molecular C_4H_8 (no considere los isómeros conformacionales).

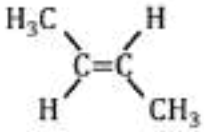
De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, C_nH_{2n}, un compuesto con fórmula molecular C_4H_8 tiene una única insaturación (doble enlace) y los diferentes isómeros que presenta son:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$
but-1-eno

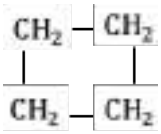
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$
metilpropeno (isobuteno)



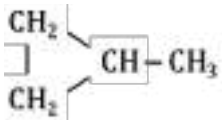
cis-but-2-eno



trans-but-2-eno



ciclobutano



metilciclopropano

Se considera la reacción del hidrocarburo identificado en el apartado 3 (de fórmula molecular C_4H_8) con ácido clorhídrico en las condiciones apropiadas.
5) Indique razonadamente el nombre con el que se conoce a este tipo de reacciones y el producto obtenido en este caso concreto, identificando el compuesto que se formará mayoritariamente en el caso de que pudiera obtenerse más de uno.

Los hidrocarburos insaturados dan reacciones de adición electrofílica. En este caso se trata de la adición de un reactivo asimétrico que se rige por la regla de Markovnikov (1870) que dice que:

> "en la adición de un reactivo asimétrico (HX, HOH, $HOSO_3H$) a un hidrocarburo insaturado asimétrico, el fragmento más positivo (H) se une al carbono más hidrogenado".

La ecuación química correspondiente a esta reacción de adición es:

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$$

Como el hidrocarburo en cuestión es simétrico se forma un único producto, 2-clorobutano ya que se produce a través del carbocatión secundario, más estable que el primario.

6) Calcule las masas finales de todos los compuestos involucrados en la reacción química anterior considerando que han reaccionado 100 g de hidrocarburo de fórmula molecular C_4H_8 con la cantidad de ácido clorhídrico que hay en 200 mL de una disolución de este ácido con una concentración del 37,0 % en masa y densidad 1.180 kg m^{-3}. Considere que la reacción química que se produce es total (o irreversible).

Cambiando las unidades de la densidad del HCl del 37,0 %:

$$1.180\ \text{kg m}^{-3} \cdot \frac{1\ \text{m}^3}{10^6\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}} = 1.180\ \text{g mL}^{-1}$$

Como existen cantidades de ambos reactivos, C_4H_8 y HCl, previamente es necesario determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. Las cantidades iniciales de ambas sustancias son:

$$100\ \text{g } C_4H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_4H_8}{56{,}0\ \text{g } C_4H_8} = 1{,}79\ \text{mol } C_4H_8$$

$$200\ \text{mL HCl 37,0 \%} \cdot \frac{1{,}180\ \text{g HCl 37,0 \%}}{1\ \text{mL HCl 37,0 \%}} \cdot \frac{37{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 37,0 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 2{,}39\ \text{mol HCl}$$

La relación molar en la que se encuentran ambas sustancias es:

$$\frac{2{,}39\ \text{mol HCl}}{1{,}79\ \text{mol } C_4H_8} = 1{,}34$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 1, lo quiere decir que queda HCl sin reaccionar y que el reactivo limitante es C_4H_8 que determina la cantidad de producto formado, C_4H_9Cl, y HCl sobrante.

Relacionando C_4H_8 con C_4H_9Cl:

$$1{,}79\ \text{mol } C_4H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol } C_4H_9Cl}{1\ \text{mol } C_4H_8} \cdot \frac{92{,}5\ \text{g } C_4H_9Cl}{1\ \text{mol } C_4H_9Cl} = 166\ \text{g } C_4H_9Cl$$

Relacionando C_4H_8 con HCl:

$$1{,}79\ \text{mol } C_4H_8 \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol } C_4H_8} = 1{,}79\ \text{mol HCl}$$

Realizando un balance de materia de HCl se obtiene la cantidad de este sobrante al final de la reacción:

$$2{,}39\ \text{mol HCl (total)} - 1{,}79\ \text{mol HCl (reaccionado)} = 0{,}600\ \text{mol HCl (sobrante)}$$

La masa correspondiente de disolución de riqueza 37,0 % es:

$$0{,}600\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 37,0 \%}}{37{,}0\ \text{g HCl}} = 59{,}2\ \text{g HCl 37,0 \%}$$

PROBLEMAS de la XXXIII OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Valencia, 16 septiembre 2020)

A causa de la pandemia Covid-19, esta olimpiada no tuvo lugar en su fecha original y quedó aplazada hasta el mes de septiembre.

Se realizó en la modalidad online sin prueba de problemas numéricos y solo con una prueba de cuestiones que aparecen repartidas entre los diferentes libros de cuestiones.

PROBLEMAS de la XXXIV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Madrid, 30 abril 2021)

A causa de la pandemia Covid-19, esta olimpiada se realizó en la modalidad online sin prueba de problemas numéricos y solo con una prueba de cuestiones que aparecen repartidas entre los diferentes libros de cuestiones.

PROBLEMAS de la XXXV OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Santiago, 6-8 mayo 2022)

91. COMBUSTIÓN DEL GAS DE AGUA

De las cuatro localidades gallegas en las que llegó a funcionar una fábrica de gas, Santiago de Compostela fue la segunda por antigüedad, comenzando en 1874 el alumbrado público de sus calles y plazas con el combustible suministrado desde la fábrica. Antonio Casares Rodríguez, primer Catedrático de Química en la Universidad de Santiago, fue uno de los asesores municipales para la concesión de la licencia. La antigua fábrica, ubicada en lo que ahora es la acera sur de la calle de Montero Ríos, producía gas de alumbrado a partir de carbón mineral británico y asturiano.

Sin embargo, el gas del alumbrado no es el único combustible gaseoso que se puede obtener del carbón. Otro ejemplo bien conocido es el llamado "gas de agua" que se genera cuando una corriente de vapor de agua circula sobre un lecho de carbón al rojo. El gas de agua se puede considerar una mezcla de $H_2(g)$ y $CO(g)$ en proporciones molares 1:1.

Para conseguir que se produzca la combustión completa del gas de agua, la cantidad requerida de O_2 en forma de aire (21 % O_2 y 79 % N_2 en volumen) debe ser el doble de la cantidad estequiométrica necesaria en la reacción. A 298 K, los datos termodinámicos de las especies implicadas en las reacciones se encuentran en la siguiente tabla:

	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	–241,88	–110,52				–393,51
$\Delta_f G°$ (kJ mol^{-1})		–137,27				–394,38
$C_{p,m}^o$ (J mol^{-1} K^{-1})	33,58	29,14	28,83	29,12	29,36	37,13

1.1. Calcule la entalpía de combustión del gas de agua, a 1 bar y 298 K.

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del gas de agua es:

$$CO(g) + H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_c H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}83\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}51\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}52\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right)$$

Se obtiene, $\Delta_c H° = -524{,}82\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

1.2. Calcule la entalpía de combustión del gas de agua, a 1 bar y 398,0 K.

Suponiendo que las capacidades caloríficas molares a presión constante de reactivos y productos ($C_{p,m}^o$) son aproximadamente constantes en el intervalo estudiado, las variaciones con la temperatura de la entalpia de reacción y de la entropía de reacción pueden calcularse con las ecuaciones:

$$\Delta_r H_{T_2}^o = \Delta_r H_{T_1}^o + \Delta_r C_p^o\ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r S_{T_2}^o = \Delta_r S_{T_1}^o + \Delta_r C_p^o\ \ln\ (T_2/T_1)$$

El valor de la capacidad calorífica de productos y reactivos es:

$$\Delta_r C_p^o = C_{p(H_2O)}^o + C_{p(CO_2)}^o - C_{p(CO)}^o - C_{p(H_2)}^o - C_{p(O_2)}^o =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{33{,}58\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{37{,}13\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{29{,}14\ \text{J}}{\text{K mol CO}}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{28{,}83\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{29{,}36\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) = -16{,}62\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión propuesta se obtiene:

$$\Delta_c H_{398} = -524{,}82\ \text{kJ mol}^{-1} + \left[(-16{,}62\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \cdot (398{,}0 - 298{,}0)\ \text{K}\right] = -526{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Para calcular la temperatura más alta que puede alcanzar la combustión, se puede hacer la hipótesis de llama adiabática, que significa suponer que el calor desprendido en la reacción isoterma, se invierte íntegramente en calentar los productos hasta su temperatura final, según el siguiente esquema:

Reactivos $(\{n_i\}, T_1, P) \rightarrow$ **Productos** $(\{n'_i\}, T_2, P)$ **(1.1)**

donde $\{n_i\}$ **representa todas las cantidades de sustancia de los reactivos y** n'_i**, las de los productos. Este proceso (1.1) se puede descomponer en dos etapas:**

Reactivos $(\{n_i\}, T_1, P) \rightarrow$ **Productos** $(\{n'_i\}, T_1, P)$ **(1.2)**

Productos $(\{n_i\}, T_1, P) \rightarrow$ **Productos** $(\{n'_i\}, T_2, P)$ **(1.3)**

La variación de entalpía de la primera etapa, ΔH_1**, es igual al calor de reacción a** T_1**, mientras que la variación de entalpía de la segunda se calcula mediante la ecuación:**

$$\Delta H_2 = C_p^o\ \text{(productos)}\ (T_2 - T_1) \quad \textbf{(1.4)}$$

ya que se trata del calentamiento de los productos desde la temperatura T_1 **a la** T_2**. La capacidad calorífica,** C_p^o **(productos), que se supone constante con la temperatura, debe calcularse considerando todas las especies presentes al final del proceso de combustión. La variación total de la entalpía es la suma de las dos etapas, y como el proceso total es adiabático, puede escribirse:**

$$0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta_r H + C_p^o\ \text{(productos)}\ (T_2 - T_1) \quad \textbf{(1.5)}$$

En este caso, la combustión se realiza con un exceso de aire, por lo que habrá que calcular las cantidades de sustancia totales en los reactivos y en los productos.

1.3. Calcule la temperatura más alta que puede alcanzar la combustión del gas de agua con exceso de aire. La temperatura inicial es 298,0 K, la presión se mantiene constante a 10^5 **Pa, y la combustión se produce en condiciones adiabáticas con doble del oxígeno necesario.**

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del gas de agua con un exceso de aire que proporciona una cantidad de oxígeno el doble de la necesaria es:

$$CO(g) + H_2(g) + 2\ O_2(g) + 2\ \frac{79}{21}\ N_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g) + O_2(g) + 2\ \frac{79}{21}\ N_2(g)$$

El valor de la capacidad calorífica de los productos, expresando los valores en kJ mol^{-1} K^{-1}, es:

$$C_p^o\ (\text{productos}) = C_{p(H_2O)}^o + C_{p(CO_2)}^o + C_{p(O_2)}^o + 2\frac{79}{21} C_{p(N_2)}^o =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{0{,}03358\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{0{,}03713\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{0{,}02936\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) +$$

$$+ \left(2\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{79}{21} \cdot \frac{0{,}02912\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2}\right) = 0{,}3192\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión 1.5. se obtiene:

$$T_2 = 298{,}0\ \text{K} + \frac{524{,}82\ \text{kJ mol}^{-1}}{0{,}3192\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 1.942\ \text{K}$$

Para la reacción:

$$\mathbf{CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)}$$

1.4. Calcule $\Delta_r G°$ de la reacción a 398,0 K.

El valor de la energía de Gibbs de un proceso se calcula mediante la siguiente expresión:

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

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_c H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}51\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}52\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) = -282{,}99\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ La variación de la energía de Gibbs asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r G° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f G°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f G°(CO_2) - \Delta_f G°(CO) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-394{,}38\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-137{,}27\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) = -257{,}11\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ y $\Delta_f G°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, son nulos.

▪ A partir de los dos valores calculados se puede obtener la variación de entropía de la reacción:

$$\Delta_r S° = \frac{(-282{,}99\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-257{,}11\ \text{kJ mol}^{-1})}{298{,}0\ \text{K}} = -0{,}08680\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ Para calcular la variación de entropía de la reacción a 398 K se utiliza la expresión que aparece en el apartado 1.2.:

$$\Delta_r S^o_{398} = \Delta_r S^o_{298} + \Delta_r C^o_p \ln (398/298)$$

El valor de la capacidad calorífica de productos y reactivos, expresando los valores en kJ mol^{-1} K^{-1}, es:

$$\Delta_r C^o_p = C^o_{p(CO_2)} - C^o_{p(CO)} - ½\ C^o_{p(O_2)} =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{0{,}03713\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{0{,}02914\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO}\right) - \left(0{,}5\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{0{,}02936\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) =$$

$$= -0{,}006690\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión propuesta se obtiene:

$$\Delta_r S^o_{398} = (-0{,}08680\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) + \left[(-0{,}006690\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \ln\frac{398}{298}\right] = -0{,}08870\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ Para calcular la variación de entalpía de la reacción a 398 K se utiliza la expresión que aparece en el apartado 1.2.:

$$\Delta_r H^o_{398} = -282{,}99\ \text{kJ mol}^{-1} + \left[(-0{,}08870\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (398{,}0 - 298{,}0)\ \text{K}\right] = -283{,}66\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ A partir de los valores anteriores se obtiene la variación de la energía de Gibbs de la reacción a 398 K es:

$$\Delta_r G^o_{398} = -283{,}66\ \text{kJ mol}^{-1} + \left[(-0{,}08870\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 398{,}0\ \text{K}\right] = -248{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

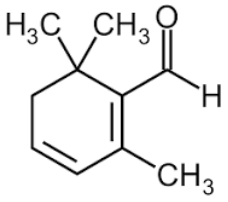
1.5. Si el valor de $\Delta_r G^o_{398}$ es menor (en valor absoluto) que $\Delta_r G^o_{298}$ pero ambos negativos,

- **Significa que la reacción de combustión es menos espontánea a altas temperaturas.**
- **Significa que a alta temperatura el CO(g) arde peor**
- **Significa que la energía aprovechable (energía útil) es un poco menor (a 398 K)**
- **La temperatura absorbe la diferencia de energía Gibbs**
- **La reacción de combustión no se produce**

Señale la respuesta correcta.

La variación de energía de Gibbs de una reacción indica la fracción de energía del sistema que se puede convertir en trabajo útil, por tanto, si $\Delta_r G^o_{398} < \Delta_r G^o_{298}$ quiere decir que la energía aprovechable (energía útil) es un poco menor a 398 K.

92. LA CALDEIRADA Y EL AZAFRÁN



La caldeirada es un plato típico de pescado de la cocina gallega, que toma el nombre del caldeiro en que se prepara. Además de pimentón, otro ingrediente que se puede usar para dar color y sabor es el azafrán, el llamado oro rojo. El aroma del azafrán se debe a la molécula del safranal, que es un compuesto anticonvulsivo, antidepresivo y antioxidante.

Para investigar las propiedades del safranal se requieren grandes cantidades de este compuesto. Se analizan 1,392 g de la fracción volátil de los aceites esenciales de la planta del azafrán para comprobar si este puede ser una fuente factible para conseguir dicha sustancia.

La fracción volátil es acidificada y se le añade un exceso (5,00 mL) de una disolución de $KMnO_4$. Esto oxida el safranal a su ácido carboxílico. El exceso de $KMnO_4$ es valorado con una disolución de Fe^{2+}. La concentración del Fe^{2+} se halla valorándolo con $KMnO_4$ y la del $KMnO_4$ se determina valorando una muestra conocida de oxalato de potasio, $K_2C_2O_4$, que es oxidado a CO_2. En los tres casos, el final de la valoración se encuentra cuando el color oscuro del ion MnO_4^- es reemplazado por el color rosa claro del ion Mn^{2+}.

2.1. Escriba las tres reacciones redox que se usan en el análisis, con sus respectivas ecuaciones parciales.

▪ La ecuación química correspondiente a la oxidación del safranal, $C_9H_{13}CHO$, a su correspondiente ácido carboxílico, $C_9H_{13}COOH$, con $KMnO_4$ en medio ácido es:

$$C_9H_{13}CHO + MnO_4^- + H^+ \rightarrow C_9H_{13}COOH + Mn^{2+}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (C_9H_{13}CHO + H_2O \rightarrow C_9H_{13}COOH + 2\ H^+ + 2\ e^-)$

global: $2\ MnO_4^- + 5\ C_9H_{13}CHO + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ C_9H_{13}COOH + 3\ H_2O$

▪ La ecuación química correspondiente a la valoración del Fe^{2+} con $KMnO_4$ en medio ácido es:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $(MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

global: $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$

▪ La ecuación química correspondiente a la estandarización del $KMnO_4$ con $K_2C_2O_4$ en medio ácido es:

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$

oxidación: $5\ (C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ e^-)$

global: $2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

La sustancia estándar (patrón primario) es el oxalato de potasio, $K_2C_2O_4$, se prepara una muestra de 0,253 g de $K_2C_2O_4$ y en su valoración se necesitan 11,72 mL de la disolución de $KMnO_4$ para llegar al punto final. Para convertir 10,0 mL de la disolución de permanganato de potasio a un color rosa se necesitan 37,12 mL de la disolución de $FeCl_2$, pero solo 13,02 mL para volver rosa la fracción de los aceites esenciales.

2.2. Calcule la concentración de las disoluciones de $KMnO_4$ y $FeCl_2$.

▪ Estandarización de la disolución de $KMnO_4$ con $K_2C_2O_4$ en medio ácido.

Relacionando las cantidades de ambas sustancias se obtiene:

$$\frac{0{,}253\ \text{g}\ K_2C_2O_4}{11{,}72\ \text{mL}\ KMnO_4}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ K_2C_2O_4}{166{,}2\ \text{g}\ K_2C_2O_4}\cdot\frac{10^3\ \text{mmol}\ K_2C_2O_4}{1\ \text{mol}\ K_2C_2O_4}\cdot\frac{2\ \text{mmol}\ KMnO_4}{5\ \text{mmol}\ K_2C_2O_4}=0{,}0520\ \text{mol}\ L^{-1}$$

▪ Valoración de la disolución de Fe^{2+} con $KMnO_4$ en medio ácido.

Relacionando las cantidades de ambas sustancias se obtiene:

$$\frac{10{,}0\ \text{mL}\ KMnO_4}{37{,}12\ \text{mL}\ Fe^{2+}}\cdot\frac{0{,}0520\ \text{mmol}\ KMnO_4}{1\ \text{mL}\ KMnO_4}\cdot\frac{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mmol}\ KMnO_4}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ FeCl_2}{1\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}=0{,}0700\ \text{mol}\ L^{-1}$$

2.3. Calcule el porcentaje en masa de safranal en la fracción volátil de los aceites esenciales del azafrán.

Realizando un balance de materia del $KMnO_4$:

$$\text{mmol}\ KMnO_4\ \text{(total)}=\text{mmol}\ KMnO_4\ \text{(con safranal)}+\text{mmol}\ KMnO_4\ \text{(exceso con}\ Fe^{2+}\text{)}$$

▪ mmol $KMnO_4$ (total)

$$5{,}00\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}0520\ \text{M}\cdot\frac{0{,}0520\ \text{mmol}\ KMnO_4}{1\ \text{mL}\ KMnO_4\ 0{,}0520\ \text{M}}=0{,}260\ \text{mmol}\ KMnO_4$$

▪ mmol $KMnO_4$ (exceso con Fe^{2+})

$$13{,}02\ \text{mL}\ Fe^{2+}\ 0{,}0700\ \text{M}\cdot\frac{0{,}0700\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}{1\ \text{mL}\ Fe^{2+}\ 0{,}0700\ \text{M}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ KMnO_4}{5\ \text{mmol}\ Fe^{2+}}=0{,}182\ \text{mmol}\ KMnO_4$$

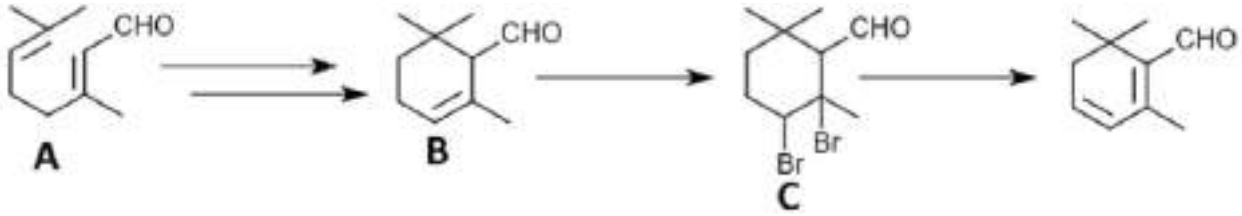
▪ mmol $KMnO_4$ (con safranal)

$$(0{,}260-0{,}182)\ \text{mmol}\ KMnO_4\cdot\frac{5\ \text{mmol}\ C_9H_{13}CHO}{2\ \text{mmol}\ KMnO_4}\cdot\frac{150{,}0\ \text{mg}\ C_9H_{13}CHO}{1\ \text{mmol}\ C_9H_{13}CHO}=29{,}3\ \text{mg}\ C_9H_{13}CHO$$

Relacionando esta cantidad con la muestra de aceite esencial se obtiene el porcentaje en masa de $C_9H_{13}CHO$ contenido en el azafrán:

$$\frac{29{,}3\ \text{mg}\ C_9H_{13}CHO}{1{,}392\ \text{g aceite}}\cdot\frac{1\ \text{g}\ C_9H_{13}CHO}{10^3\ \text{mg}\ C_9H_{13}CHO}\cdot 100=2{,}10\ \%\ C_9H_{13}CHO$$

Por su alto coste y su bajo porcentaje en safranal, se rechaza la planta del azafrán como una fuente factible de safranal. Se investiga, pues, su síntesis. Esta se puede llevar a cabo la siguiente manera:



2.4.-Indique razonadamente el número de estereoisómeros que tiene cada uno de los compuestos A, B y C.

▪ Compuesto A

Uno de los alquenos tiene dos sustituyentes iguales ($-CH_3$), así que no tiene isómeros E/Z. El otro sí presenta esta isomería. Así que hay 2 isómeros.

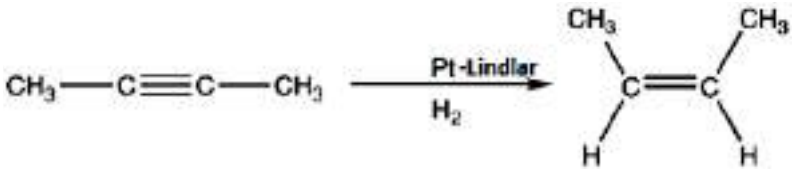
▪ Compuesto B

Hay un estereocentro y ninguna simetría, luego hay 2 estereoisómeros. El doble enlace no presenta isomería porque no puede ser E, al formar parte de en un ciclo.

▪ Compuesto C

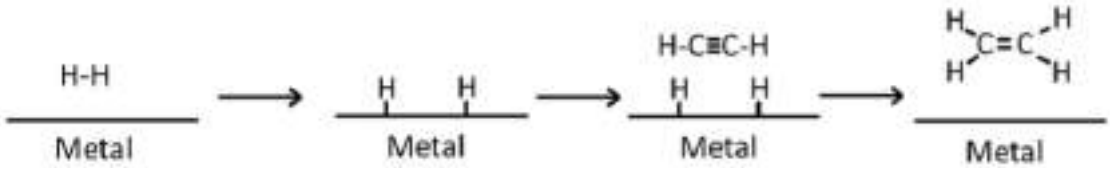
Hay 3 estereocentros y ninguna simetría. Luego hay $2^3 = 8$ isómeros.

Este proceso tiene un rendimiento bajo porque no se controlan los diastereoisómeros que se producen. La investigación de reacciones altamente selectivas es una de las grandes áreas de la química orgánica y de la química sostenible. Una forma de conseguirlo es la hidrogenación de alquinos. Esta reacción produce alquenos con una alta proporción de isómeros cis en el producto final.



El mecanismo de la reacción es:

1. **Adsorción del H_2 gaseoso sobre la superficie del metal.**
2. **Disociación del H_2 a 2 H.**
3. **Reacción del H en la superficie del metal con alquino en estado gas.**



El último paso es la etapa limitante del proceso, por lo que la reacción de velocidad de la reacción es:

$$v = k\, p_{\text{alquino}}\, \theta_{\text{H}}^{\,2}$$

donde θ_{H} es el grado de recubrimiento, fracción del metal cubierta por átomos de hidrógeno (monocapa) y viene dado por la ecuación:

$$\theta_{\text{H}} = \frac{a\, p_{\text{H}_2}^{1/2}}{1 + a\, p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Aquí a es un parámetro que depende del gas y p_{H_2} es la presión parcial de H_2.

2.5. Supóngase que el valor de $a = 0{,}0500\ \text{Torr}^{-½}$, ¿a qué presión se conseguirá un recubrimiento del 10,0 %? ¿a qué presión será del 90,0 %? Haga un esbozo del gráfico de θ_H frente a $p^{½}$ para los dos valores de $a = 0{,}0500\ \text{Torr}^{-½}$ y $a = 0{,}500\ \text{Torr}^{-½}$.

Sustituyendo los valores propuestos para θ_H, se obtiene que las presiones parciales son:

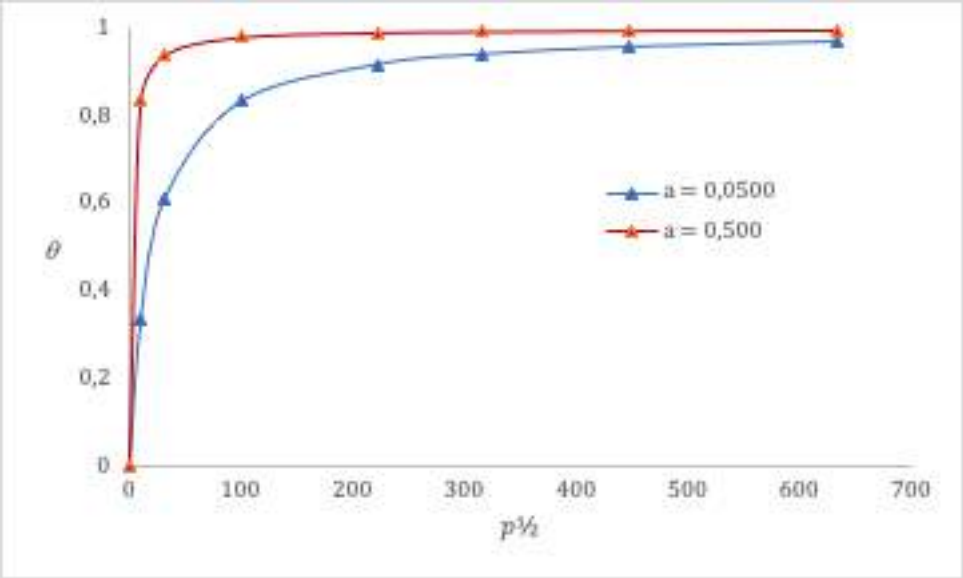
- $\theta_H = 10{,}0\ \%$

$$0{,}100 = \frac{0{,}0500 \cdot p_{H_2}^{½}}{1 + 0{,}0500 \cdot p_{H_2}^{½}} \quad \rightarrow \quad p_{H_2} = 4{,}94\ \text{Torr}$$

- $\theta_H = 90{,}0\ \%$

$$0{,}900 = \frac{0{,}0500 \cdot p_{H_2}^{½}}{1 + 0{,}0500 \cdot p_{H_2}^{½}} \quad \rightarrow \quad p_{H_2} = 3{,}24 \cdot 10^4\ \text{Torr}$$

Representando θ_H frente a $p^{½}$ para los dos valores de $a = 0{,}0500\ \text{Torr}^{-½}$ y $a = 0{,}500\ \text{Torr}^{-½}$ se obtiene el siguiente gráfico:



De acuerdo con la ecuación propuesta:

- a presiones elevadas, sea cual sea el valor de a, θ_H tiende a 1
- a presiones bajas, θ_H crece más rápidamente al aumentar el valor de a

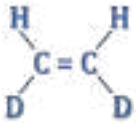
Para investigar la reacción, se propone usar deuterio (D_2, donde D es el isótopo ^2H del hidrógeno), químicamente idéntico al H_2, para hidrogenar HC≡CH. Se esperaba obtener un solo producto E, pero para sorpresa de los investigadores también se obtiene un producto F, ilustrado en el margen. Esto es debido a impurezas en la corriente de gas utilizado que contenían una pequeña cantidad de H_2. En las condiciones del experimento, θ_H y θ_D vienen dados por las ecuaciones:

$$\theta_H = \frac{a\, p_{H_2}^{½}}{1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½}} \qquad \theta_D = \frac{b\, p_{D_2}^{½}}{1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½}}$$

Es decir, que la superficie del metal está recubierta por moléculas de H_2 y D_2 simultáneamente, compitiendo por hidrogenar el reactivo (etino). La ecuación de velocidad debe depender de ambos recubrimientos.

2.6. Dibuje el producto esperado, E.

La estructura del producto E resultante de la deuteración del acetileno es:



2.7. Escriba las velocidades de reacción para formar E y F, en función de los recubrimientos (θ_H y θ_D), y después en función de las presiones parciales y los parámetros a y b.

▪ El producto E se forma en una etapa involucrando dos átomos de deuterio en la superficie del metal, y el alquino, de acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta en el apartado 2.5., la velocidad de reacción es:

$$v_E = k\, p_{alquino}\, {\theta_D}^2 = k\, p_{alquino}\, \frac{b^2\, p_{D_2}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}$$

▪ El producto F se forma en una etapa involucrando un átomo de hidrógeno y otro de deuterio en la superficie del metal, y el alquino, de acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta en el apartado 2.5., la velocidad de reacción es:

$$v_F = k\, p_{alquino}\, \theta_H\, \theta_D = k\, p_{alquino}\, \frac{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}$$

2.8. Considerando las velocidades de reacción y la cantidad de cada producto formado en un tiempo t, halle una expresión para la fracción molar, x_F y x_E en la corriente de gas de los productos. Esta expresión debe ser en función de presiones parciales y los parámetros a y b. Supóngase que las presiones parciales de todos los reactivos son constantes a lo largo de la reacción y que la temperatura también es constante.

El número de moles de cada compuesto al cabo de un tiempo t es:

$$n_E = v_E t \qquad n_F = v_F t$$

por lo que las respectivas fracciones molares son:

$$x_E = \frac{v_E t}{v_E t + v_F t} = \frac{v_E}{v_E + v_F} \qquad x_E = \frac{v_E t}{v_E t + v_F t} = \frac{v_F}{v_E + v_F}$$

Sustituyendo las expresiones de las velocidades obtenidas en el apartado anterior se obtiene:

$$x_E = \frac{k\, p_{alquino}\, {\theta_D}^2}{k\, p_{alquino}\, {\theta_D}^2 + k\, p_{alquino}\, \theta_H\, \theta_D}$$

$$x_E = \frac{k\, p_{alquino}\, \dfrac{b^2\, p_{D_2}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}}{k\, p_{alquino}\, \dfrac{b^2\, p_{D_2}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2} + k\, p_{alquino}\, \dfrac{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}} = \frac{b^2\, p_{D_2}}{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½} + b^2\, p_{D_2}}$$

$$x_F = \frac{k\, p_{alquino}\, \dfrac{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}}{k\, p_{alquino}\, \dfrac{b^2\, p_{D_2}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2} + k\, p_{alquino}\, \dfrac{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½}}{(1 + a\, p_{H_2}^{½} + b\, p_{D_2}^{½})^2}} = \frac{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½}}{a\, b\, p_{H_2}^{½}\, p_{D_2}^{½} + b^2\, p_{D_2}}$$

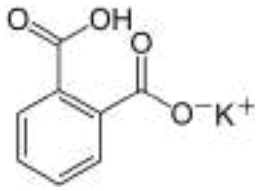
93. VITICULTURA EN GALICIA

La viticultura es un sector importante dentro de la economía gallega. En la actualidad en Galicia hay casi 10.000 hectáreas destinadas a la producción vitivinícola, que pertenecen a seis denominaciones de origen (Monterrei, Rias baixas, Ribeira sacra, Ribeiro, Valdeorras y Viños da Terra) y que producen casi 50.000 toneladas de uva. En conjunto, están registradas unas 450 bodegas y casi 16.400 viticultores. Las variedades de uva producidas son diversas. Para la elaboración de vinos blancos se utilizan variedades como dona branca, godello, treixadura, loureiro, albariño, caiño, torrontés, palomino, macabeo, lado o albilla. En los vinos tintos se utilizan variedades como mencía, merenzao, tempranillo, caíño, espadeiro loureiro, sousón, ferrón, brancellao, garnacha o negreda.

Durante los procesos de elaboración del vino con el fin de evaluar su calidad, es necesario controlar los niveles de ciertos parámetros entre los que se incluyen la acidez total, acidez volátil, pH, grado alcohólico, color, densidad y el contenido de elementos metálicos como hierro o cobre.

A. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ TOTAL EN MUESTRAS DE VINO

La acidez es una característica de los vinos y de ella depende gran parte del equilibrio gustativo. El nivel de acidez total de un vino depende de dos parámetros: la acidez fija, debida a los ácidos orgánicos presentes en la uva (tartárico, málico y cítrico) y, por otro lado, la acidez volátil originada durante el proceso de vinificación (ácido acético, principalmente). La acidez total se expresa como el contenido de ácido tartárico (2,3-dihidroxibutanodioico, $C_4H_6O_6$) presente en la muestra. La determinación de este ácido se realiza mediante una valoración con NaOH hasta obtener un valor de pH 7 en la disolución, para lo cual se utiliza el indicador azul de bromotimol (intervalo de viraje 6,0-7,6).



a) Determinación de la concentración de NaOH

Para realizar este análisis se prepara una disolución de NaOH aproximadamente 0,1 M y para conocer exactamente su concentración se realiza una valoración utilizando 20,0 mL de hidrogenoftalato de potasio 0,1000 M ($pK_a = 5,4$).

3.1. Escriba en el cuadro de respuesta la reacción ajustada que tiene lugar en la valoración del NaOH.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización del NaOH es:

$$KC_8H_5O_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaKC_8H_4O_4(aq) + H_2O(l)$$

3.2. Teniendo en cuenta estos datos calcule en el cuadro de respuesta el pH de la disolución una vez alcanzado el punto de equivalencia entre el NaOH y el hidrogenoftalato de potasio y seleccione el indicador más adecuado teniendo en cuenta los datos de la tabla (justifique la respuesta).

Indicador	Intervalo de viraje
Rojo metilo	4,8-6,0
Azul de bromotimol	6,0-7,6
Fenolftaleína	8,0-9,6
Amarillo de alizarina	10,1-12,0

El pH del punto de equivalencia en una reacción de neutralización depende de las sustancias existentes al final de esta.

▪ El indicador rojo de metilo, con cambio de color entre pH = 4,8 y 6,0; será apropiado para una valoración en la que en el punto final exista una sustancia que sea un ácido que haga que la disolución tenga pH bajo.

▪ El indicador azul de bromotimol, con cambio de color entre pH = 6,0 y 7,6; será apropiado para una valoración en la que en el punto final exista una sustancia sea un ácido débil que haga que la disolución tenga pH neutro.

▪ El indicador fenolftaleína, con cambio de color entre pH = 8,0 y 9,6; será apropiado para una valoración en la que en el punto final exista una sustancia que sea una base débil que haga que la disolución tenga pH básico.

▪ El indicador amarillo de alizarina, con cambio de color entre pH = 10,1 y 12,0; será apropiado para una valoración en la que en el punto final exista una sustancia que sea una base fuerte que haga que la disolución tenga pH muy alto.

Como la reacción es mol a mol y las disoluciones de ambas sustancias tienen, aproximadamente, la misma concentración, los volúmenes gastados en el punto de equivalencia serán iguales, por lo que, considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de $NaKC_8H_4O_4$ resultante es:

$$\frac{20{,}0\ \text{mL}\ KC_8H_5O_4\ 0{,}1000\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}1000\ \text{mmol}\ KC_8H_5O_4}{1\ \text{mL}\ KC_8H_5O_4\ 0{,}20\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ NaKC_8H_4O_4}{1\ \text{mmol}\ KC_8H_5O_4}}{(20{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0500\ \text{M}$$

El $NaKC_8H_4O_4$ es una sal procedente de ácido débil y base fuerte. En disolución acuosa el $NaKC_8H_4O_4$ se encuentra disociado como:

$$NaKC_8H_4O_4(aq) \rightarrow C_8H_4O_4^{2-}(aq) + Na^+(aq) + Na^+(aq)$$

▪ Los iones Na^+ y K^+ son las especies conjugadas de una base fuerte y no se hidrolizan.

▪ El ion $C_8H_4O_4^{2-}$ es la base conjugada del ácido débil $C_8H_5O_4^-$ y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_8H_4O_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_5O_4^-(aq) + OH^-(aq)$$

El valor de su constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$pK_a = 5{,}4 \qquad K_a = 4{,}0{\cdot}10^{-6}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{4{,}0{\cdot}10^{-6}} = 2{,}5{\cdot}10^{-9}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[OH^-] = [C_8H_5O_4^-] = x \qquad \text{y} \qquad [C_8H_4O_4^{2-}] = c - x$$

Como se cumple que:

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

con lo que la expresión de la constante queda como:

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

Sustituyendo en la expresión de K_b se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$2{,}5{\cdot}10^{-9} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}05000} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(1{,}1{\cdot}10^{-5}) = 5{,}0 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14 - 5{,}0 = 9{,}0$$

Como se observa, para la disolución resultante se cumple que $8{,}0 < pH < 9{,}6$. Este valor del pH determina que el indicador apropiado para visualizar el punto final de esta valoración sea la fenolftaleína.

3.3. La valoración del NaOH se realiza por triplicado utilizando volúmenes de 20,0 mL de disolución de hidrogenoftalato de potasio y adicionando volúmenes de NaOH de 21,2, 21,4 y 21,2 mL. Teniendo en cuenta estos datos, calcule la concentración exacta de la disolución de NaOH preparada.

El volumen medio de NaOH consumido en la estandarización con $NaKC_8H_4O_4$ es:

$$\frac{(21{,}2 + 21{,}4 + 21{,}2)\ \text{mL}}{3} = 21{,}3\ \text{mL}$$

Relacionando $NaKC_8H_4O_4$ con NaOH se obtiene que la concentración de esta disolución es:

$$\frac{20{,}0\ \text{mL}\ KC_8H_5O_4\ 0{,}1000\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}1000\ \text{mmol}\ KC_8H_5O_4}{1\ \text{mL}\ KC_8H_5O_4\ 0{,}20\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ KC_8H_5O_4}}{21{,}3\ \text{mL NaOH}} = 0{,}0939\ \text{M}$$

b) Determinación de la acidez total del vino

Tras haber calculado la concentración exacta del hidróxido sódico se procede a la determinación del contenido del ácido tartárico (2,3-dihidroxibutanodioico, $C_4H_6O_6$) en la muestra de vino. Para ello se toman 10 mL de muestra de vino (sin CO_2) y se introducen en un Erlenmeyer, junto con 25 mL de agua destilada y 1 mL del indicador (azul de bromotimol). A continuación, se valora con la disolución de NaOH del apartado 3.3. (valoración por triplicado) necesitando volúmenes de 11,3 mL, 11,2 mL y 11,1 mL de NaOH, para alcanzar el punto final de la valoración.

3.4. Escriba la reacción ajustada (Suponga que con el NaOH se valoran los dos protones del ácido).

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización del $C_4H_6O_6$ con NaOH es:

$$C_4H_6O_6(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2C_4H_4O_6(aq) + 2\ H_2O(l)$$

3.5. Calcule la acidez total de la muestra de vino expresada en g de ácido tartárico por 100 mL de muestra de vino.

El volumen medio de NaOH consumido en la neutralización del $C_4H_6O_6$ es:

$$\frac{(11{,}3 + 11{,}2 + 11{,}1)\ \text{mL}}{3} = 11{,}2\ \text{mL}$$

Relacionando NaOH con $C_4H_6O_6$ se obtiene la masa de este que se ha neutralizado:

$$11{,}2\ \text{mL NaOH}\ 0{,}0939\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0939\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}0939\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_4H_6O_6}{2\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}526\ \text{mmol}\ C_4H_6O_6$$

La acidez total del vino expresada como g de $C_4H_6O_6$/100 mL vino es:

$$\frac{0{,}526\ \text{mmol}\ C_4H_6O_6}{10{,}0\ \text{mL vino}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_4H_6O_6}{10^3\ \text{mmol}\ C_4H_6O_6} \cdot \frac{150{,}0\ \text{g}\ C_4H_6O_6}{1\ \text{mol}\ C_4H_6O_6} \cdot 100\ \text{mL vino} = 0{,}789\ \%\ C_4H_6O_6$$

B. DETERMINACIÓN DE HIERRO EN VINO

El hierro es un elemento que aparece de forma natural en la uva en concentraciones entre 2 y 4 mg L^{-1}, encontrándose en el vino en concentraciones superiores (4-20 mg L^{-1}). Concentraciones de Fe en vino superiores a 10-12 mg L^{-1} pueden producir la denominada quiebra férrica debido a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en presencia de oxígeno, formando compuestos insolubles, generando turbidez en el vino, afectando por tanto a su calidad.

Para la determinación de hierro en vino se utiliza como técnica de análisis la espectrometría de absorción molecular.

El hierro contenido en la muestra se analiza mediante su reducción a Fe(II) con hidroquinona y posterior complejación con ortofenantrolina ("o-fen") para formar un complejo intensamente coloreado que absorbe radiación a una longitud de onda de 508 nm. La absorción de radiación a esta longitud de onda se relacionará con la cantidad de hierro presente en la muestra. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

$$2\ Fe^{3+}(aq) + C_6H_4(OH)_2(aq) \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}(aq) + C_6H_4O_2(aq) + 2\ H^+(aq)$$

hidroquinona quinona

$$Fe^{2+}(aq) + 2\ C_{12}H_8N_2(aq) \rightleftharpoons [Fe(C_{12}H_8N_2)_2]^{2+}(aq) + C_6H_4O_2(aq) + 2\ H^+(aq)$$

o-fen complejo naranja

Para la determinación de Fe en una muestra de vino se toman 5 mL de muestra, a la que se le ajusta el pH a 3,5, y se introducen en un matraz aforado de 25 mL junto con 2 mL de disolución de hidroquinona de10 g L^{-1}, 3 mL de disolución de o-fenantrolina de 2,5 g L^{-1} y enrasando con agua ultrapura. Transcurridos 10 minutos se realiza la medida de absorbancia a la longitud de onda de 508 nm.

Previamente se ha debido realizar el calibrado del espectrofotómetro utilizando disoluciones patrón de Fe en un intervalo de concentraciones de 0 a 4 mg L^{-1}, preparadas adicionando las mismas cantidades de hidroquinona y o-fenantrolina que se le adicionan a la muestra.

En la tabla se incluyen los valores de absorbancia obtenidos para los patrones del calibrado, así como para la muestra analizada.

Concentración de Fe (mg L^{-1})	Absorbancia
0	0
0,4	0,061
0,8	0,129
2,0	0,260
4,0	0,540
Muestra	0,193

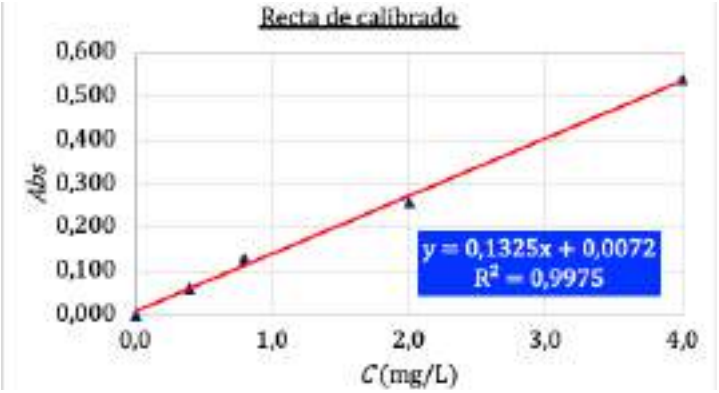
Teniendo en cuenta estos datos experimentales obtenidos por espectroscopía de absorción molecular:

3.6. Establezca la ecuación de la recta de calibrado, así como el coeficiente de correlación.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer:

$$Abs = m\ C + n$$

La curva de calibrado que se obtiene para los datos propuestos es:



La ecuación de la recta de calibrado y el coeficiente de correlación, R, son:

$$Abs = 0{,}1325\ C + 0{,}0072$$

$$R = 0{,}999$$

(Nota. No proporcionaron papel milimetrado a los alumnos durante la realización del examen, bastaba con introducir los datos en la calculadora y apretar la tecla adecuada).

3.7. Calcule la concentración de Fe en el vino expresada en mg L^{-1}.

Teniendo en cuenta la ecuación de la recta de calibrado y absorbancia de la muestra de vino, la concentración de Fe en esta:

$$C = \frac{0{,}193 - 0{,}0072}{0{,}1325} = 1{,}40 \text{ mg L}^{-1}$$

Aplicando el coeficiente de dilución, la concentración de Fe en el vino es:

$$C = \frac{1{,}40 \text{ mg L}^{-1}}{5{,}00 \text{ mL}} \cdot 25{,}0 \text{ mL} = 7{,}00 \text{ mg L}^{-1}$$

C. DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO EN BAGAZO

La economía circular es un sistema económico y social cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, reduciendo al mínimo los residuos. En los últimos años algunas bodegas gallegas han apostado por este sistema económico con el fin de valorizar los residuos generados.

Un subproducto resultante de la extracción del mosto para la obtención del vino es el bagazo. El bagazo está formado por una mezcla de tallos, pulpa, piel, y semillas que quedan después del prensado de la uva. En los últimos años las bodegas gallegas han participado en proyectos de investigación con el fin de valorizar este subproducto. Una de las aplicaciones es su utilización como abono orgánico en agricultura después de un tratamiento de vermicompostaje (utilización de lombrices), ya que estos abonos orgánicos presentan un alto contenido en nutrientes esenciales para las plantas, como el nitrógeno y el fósforo.

Para determinar el contenido de nitrógeno en este abono, se utilizó el método de Kjeldahl. En este método la muestra se trata con ácido sulfúrico caliente y concentrado, convirtiendo el nitrógeno en NH_4^+. Tras alcalinizar la disolución y convertir el NH_4^+ en NH_3, el amoniaco se destila en un matraz que contiene una cantidad conocida de ácido fuerte. Por último, el ácido fuerte se determina con una valoración por retroceso con un agente valorante constituido por una base fuerte.

El nitrógeno contenido en 1,2000 g de muestra de abono se ha determinado mediante el método Kjeldahl. El amoniaco producido se recogió sobre 150 mL de H_2SO_4 0,0150 mol L^{-1}, y el exceso de ácido sulfúrico se valoró por retroceso, necesitándose 14,5 mL de NaOH 0,1350 M.

3.8. Escriba las reacciones ajustadas que tienen lugar.

Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl son:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NH_3(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

$$H_2SO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

3.9. Calcule el contenido de nitrógeno de la muestra expresado en g de N por kg de muestra. Exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

Realizando un balance de materia del H_2SO_4:

$$\text{mmol } H_2SO_4 \text{ (total)} = \text{mmol } H_2SO_4 \text{ (con nitrógeno)} + \text{mmol } H_2SO_4 \text{ (exceso con NaOH)}$$

- mmol H_2SO_4 (total)

$$150 \text{ mL } H_2SO_4\ 0{,}0150 \text{ M} \cdot \frac{0{,}0150 \text{ mmol } H_2SO_4}{1 \text{ mL } H_2SO_4\ 0{,}0150 \text{ M}} = 2{,}25 \text{ mmol } H_2SO_4$$

▪ mmol H_2SO_4 (exceso con Fe^{2+})

$$14{,}5\ \text{mL NaOH 0,1350 M} \cdot \frac{0{,}1350\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,1350 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } H_2SO_4}{2\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}979\ \text{mmol } H_2SO_4$$

▪ mmol H_2SO_4 (con nitrógeno)

$$(2{,}25 - 0{,}979)\ \text{mmol } H_2SO_4 \cdot \frac{2\ \text{mmol } NH_3}{1\ \text{mmol } H_2SO_4} \cdot \frac{1\ \text{mmol N}}{1\ \text{mmol } NH_3} \cdot \frac{14{,}0\ \text{mg N}}{1\ \text{mmol N}} = 35{,}6\ \text{mg N}$$

El contenido de N del bagazo expresado como g de N/kg bagazo:

$$\frac{35{,}6\ \text{mg N}}{1{,}200\ \text{g bagazo}} \cdot \frac{1\ \text{g N}}{10^3\ \text{mg N}} \cdot \frac{10^3\ \text{g bagazo}}{1\ \text{kg bagazo}} = 29{,}6\ \text{g N/kg bagazo}$$

PROBLEMAS de la XXXVI OLIMPIADA NACIONAL de QUÍMICA (Valencia, 21-23 abril 2023)

94. BENCENO, AROMATICIDAD Y ELECTRONES π

El benceno, C_6H_6, un importantísimo hidrocarburo monocíclico poliinsaturado, es el representante más característico de una amplia familia de compuestos orgánicos que se denominaron "aromáticos" por su olor característico. Se atribuye a Michael Faraday el aislamiento e identificación del benceno en 1825 estudiando el residuo aceitoso que se genera en la producción del gas del alumbrado mediante pirólisis o destilación seca de la hulla. Sin embargo, su nombre actual fue propuesto por Eilhard Mitscherlich en 1833 tras obtenerlo por destilación de una mezcla de ácido benzoico y cal. Por su parte, el ácido benzoico, de donde procede la palabra "benceno" en castellano, toma su nombre de una resina solidificada, el benjuí o goma de benzoína, que se extrae de ciertos árboles originarios de Indonesia a la que da un agradable olor típico. La nomenclatura que se emplea para los radicales del benceno (fenil, fenilo) y algunos de sus derivados (fenol) procede de feno (del griego φαινω, "yo ilumino"), expresión acuñada por primera vez en 1836 por el químico francés Auguste Laurent.

Durante mucho tiempo la obtención del benceno estuvo ligada como subproducto a las industrias del gas del alumbrado y del coque de cuyos alquitranes residuales se extraía junto con tolueno y xilenos hasta que el incremento de la demanda reorientó su producción hacia la industria petroquímica que actualmente genera unos 60 millones de toneladas anuales de benceno en todo el mundo. En la Comunidad Valenciana se encuentra una de las diez refinerías de petróleo de España, ubicada en el Grao de Castellón de la Plana. Fue fruto del Plan de Estabilización de 1959, que liberalizó el mercado de la industria petrolera frente al monopolio de CAMPSA y permitió la entrada de inversiones extranjeras. Su construcción fue aprobada en 1964 y se puso en marcha en 1967, funcionando ininterrumpidamente desde entonces.

El benceno, líquido incoloro con ligeras irisaciones amarillentas, es un excelente disolvente y constituye la sustancia de partida en múltiples rutas de síntesis orgánica; sin embargo, debe manipularse con precaución por su inflamabilidad y por su toxicidad, especialmente por inhalación, estando bien probada su capacidad carcinógena. Tiene un olor dulce muy marcado que la mayoría de las personas es capaz de detectar en el aire a concentraciones tan bajas como 60 ppm. Es casi insoluble en agua, encima de la cual flota, y hierve a 80 °C.

A) Históricamente, para la determinación de la fórmula molecular del benceno se empleó el análisis químico y la determinación de ciertas propiedades fisicoquímicas, como la densidad del vapor. Por otra parte, el benceno se ha usado frecuentemente en el laboratorio como disolvente para la determinación de las propiedades coligativas de sus disoluciones, especialmente el descenso crioscópico o descenso del punto de fusión/solidificación que es una propiedad coligativa para la cual es válida la ley de Raoult si los solutos están diluidos y no son iónicos ($\Delta T_f = K_f\, m$), donde (ΔT_f es el descenso crioscópico o disminución de la temperatura de fusión, K_f, es la constante crioscópica del disolvente y m es la molalidad de la disolución.

Pregunta A.1

Si se realiza un análisis químico del benceno, ¿qué composición elemental en masa se obtiene? Exprese el resultado, en porcentaje, con un decimal.

La composición centesimal del benceno, C_6H_6, es:

$$\frac{6\ \text{mol C}}{1\ \text{mol } C_6H_6}\cdot\frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\cdot\frac{1\ \text{mol } C_6H_6}{78{,}0\ \text{g } C_6H_6}\cdot 100 = 92{,}2\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{6\ \text{mol H}}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_6}\cdot\frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}_6\text{H}_6}{78{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_6}\cdot 100 = 7{,}8\ \%\ \text{H}$$

Pregunta A.2

Cuando se estudian los vapores de benceno y suponiendo comportamiento de gas ideal, ¿cuál será su densidad a 20,0 °C de temperatura y 1.000 hPa de presión?

Considerando comportamiento ideal, la densidad de un gas en determinadas condiciones de p y T viene dada por la expresión:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

El valor de la densidad en las condiciones propuestas es:

$$\rho = \frac{1.000\ \text{hPa}\cdot(78{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(20{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\cdot\frac{1\ \text{atm}}{1.013\ \text{hPa}} = 3{,}20\ \text{g L}^{-1}$$

Pregunta A.3

La temperatura de fusión de una disolución que contiene 10,0 g de benceno y 1,00 g de un soluto no iónico desconocido es 2,07 °C, ¿cuál es la masa molar del soluto? La temperatura de fusión del benceno puro es 5,48 °C y su constante crioscópica vale 5,12 °C kg mol^{-1}.

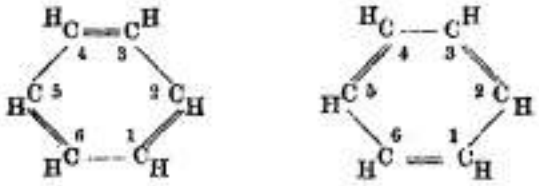
La temperatura de congelación de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T_\text{f} = K_\text{f}\, m$$

A partir de los datos propuestos se puede calcular el valor de la masa molar de la sustancia X:

$$(5{,}48-2{,}07)\text{°C} = 5{,}12\frac{\text{°C kg}}{\text{mol}}\cdot\frac{1{,}00\ \text{g X}}{10{,}0\ \text{g benceno}}\cdot\frac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}}\cdot\frac{10^3\ \text{g benceno}}{1\ \text{kg benceno}} \quad\rightarrow\quad M = 150\ \text{g mol}^{-1}$$

B) La determinación de la estructura atómica de la molécula de benceno supuso un enorme reto para los químicos del siglo XIX. En 1865, Friedrich August Kekulé propuso una cadena cíclica hexagonal donde los seis átomos de carbono se unen mediante enlaces simples y dobles alternados. Algo después, en 1872, el propio Kekulé mejoró el modelo planteando la coexistencia o intercambio muy rápido entre dos estructuras completamente equivalentes, tal como muestra la figura que procede del artículo original de Kekulé:



Las teorías cuánticas del enlace desarrolladas en el siglo XX a partir de las ideas de Lewis de la compartición de electrones entre átomos dan cuenta de la estructura hexagonal de la molécula de benceno y aportan los principios físicos que justifican su reactividad, donde destaca la "aromaticidad". Esta expresión comenzó siendo una mera referencia al olor, pero ha terminado convirtiéndose en el término usado para describir las propiedades químicas comunes que comparten un amplio grupo de compuestos orgánicos.

Pregunta B.1

El benceno es el prototipo de los compuestos aromáticos y su reactividad química está asociada a esa propiedad. De las siguientes clases de reacciones orgánicas, selecciona la más característica del benceno:

- Adición - Eliminación - Oxidación - Polimerización - Sustitución

Las reacciones más características del benceno son las de sustitución, tanto electrofílica como nucleofílica.

La teoría del enlace de valencia (TEV) fue el primer modelo plenamente cuántico desarrollado para explicar la naturaleza del enlace químico. Se basa en el solapamiento favorable de los orbitales atómicos de los átomos contiguos y el intercambio de los electrones entre ellos. En el caso del benceno, se supone que los seis átomos de carbono utilizan orbitales híbridos de tipo sp^2 con los que forman los enlaces sigma C–C y C–H. Los electrones de valencia no hibridados de cada carbono forman los enlaces π que son los que dan la aromaticidad a la molécula.

Pregunta B.2

¿Cuántos electrones de los átomos de carbono están formando los enlaces sigma C–H?

0		6		12		18		24	

Pregunta B.3

¿Cuántos electrones de los átomos de carbono están formando los enlaces sigma C–C?

0		6		12		18		24	

Pregunta B.4

¿Cuántos electrones de los átomos de carbono están formando los enlaces pi?

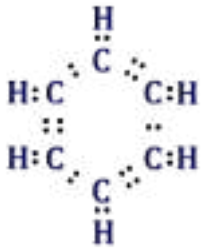
0		6		12		18		24	

Pregunta B.5

¿Cuántos electrones de los átomos de carbono están en la(s) capa(s) interna(s), sin formar enlace?

0		6		12		18		24	

La estructura de Lewis del C_6H_6 es:



▪ La estructura muestra que existen 6 enlaces sigma C–H y cada uno implica la existencia de 2 electrones por parte de cada átomo de carbono, por tanto, el número total de electrones pertenecientes a los átomos de carbono de estos enlaces es 12.

▪ La estructura muestra que existen 6 enlaces sigma C–C y cada uno implica la existencia de 2 electrones por parte de cada átomo de carbono, por tanto, el número total de electrones pertenecientes a los átomos de carbono de estos enlaces es 12.

▪ La estructura muestra que existen 3 enlaces pi C–C y cada uno implica la existencia de 2 electrones por parte de cada átomo de carbono, por tanto, el número total de electrones pertenecientes a los átomos de carbono de estos enlaces es 6.

▪ La configuración electrónica del carbono ($Z = 6$) es $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, muestra que en cada átomo de carbono existen 2 electrones en la primera capa que no participan en el enlace y, teniendo en cuenta que en el benceno hay 6 átomos de carbono, el número total de electrones pertenecientes a los átomos de carbono que no participan en el enlace es 12.

La aromaticidad del benceno se atribuye a la deslocalización electrónica, es decir a la movilidad de los electrones π que no están localizados entre átomos de carbono contiguos, sino que pueden ocupar cualquier posición dentro del anillo hexagonal. La deslocalización electrónica se calcula en la TEV suponiendo que la estructura real de la molécula es un híbrido en el que se han fusionado o del que participan diversas estructuras, dos o más, de modo que cada una de ellas contribuye parcialmente a la distribución electrónica global.

Pregunta B.6

¿Qué nombre reciben las distintas estructuras aceptables de átomos y enlaces de una molécula que en su conjunto forman el híbrido que mejor la representa?

Oscilantes Intermedias Parciales Resonantes Conjugadas

Las diferentes estructuras de Lewis que mejor muestran la distribución de átomos y enlaces en una molécula que en su conjunto forman un híbrido se las conoce como estructuras resonantes.

C) En la teoría de orbitales moleculares (TOM), desarrollada algo más tarde que la TEV, los electrones de valencia no están asignados a enlaces individuales entre átomos, sino que se mueven bajo la influencia conjunta de todos los núcleos de la molécula. En el caso del benceno, una primera aproximación muy simple para los orbitales moleculares de los electrones π consiste en suponer que dichos electrones están encerrados en una caja de potencial con forma circular de radio *r*, donde el potencial eléctrico atractivo de los núcleos los mantiene atrapados. La mecánica cuántica indica que los electrones dentro de la caja circular solo pueden ocupar los niveles de energía permitidos que da la ecuación:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_e r^2} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

donde $\hbar = h/2\pi = 1{,}05\cdot10^{-34}$ J s (h es la cte. de Planck); $m_e = 9{,}11\cdot10^{-31}$ kg (masa del electrón en reposo) y n es el número cuántico del sistema. Para cada valor de n (excepto para $n = 0$) existen dos niveles degenerados, es decir, dos estados de la misma energía. El nivel $n = 0$ es el único no degenerado.

Pregunta C.1

Dibuje a escala los cuatro primeros niveles ($n = 0, 1, 2, 3$) correspondientes a los orbitales moleculares π del benceno en un diagrama de energías. Coloque en ellos los electrones π de la molécula utilizando los mismos principios y reglas usados al construir la configuración electrónica de un átomo. Indique cuántos electrones desapareados hay en el nivel ocupado de mayor energía.

De acuerdo con la ecuación propuesta, los valores de la energía en los cuatro primeros niveles cuánticos son:

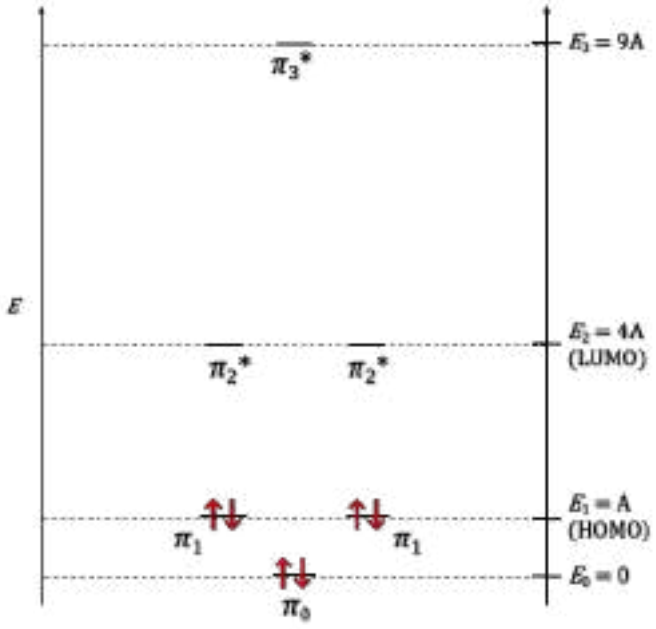
$E_0 = 0$ (no degenerado)

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} = A \text{ (degenerado)}$$

$$E_2 = 2^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} = 4\ \text{A (degenerado)}$$

$$E_3 = 3^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} = 9\ \text{A}$$

Como se observa en el diagrama de orbitales moleculares π del benceno, el nivel de mayor energía no contiene electrones desapareados.



En la terminología de los orbitales moleculares, se emplean los acrónimos HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) para referirse al nivel más alto ocupado por los electrones de una molécula en su estado fundamental y al nivel más bajo vacío, respectivamente.

Pregunta C.2

Calcule el radio (en nm) de la caja circular que representaría el anillo de átomos de carbono de la molécula de benceno suponiendo que la diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO sea de 600 kJ mol^{-1}.

La diferencia de energía existente entre los niveles LUMO y HOMO es:

$$\left.\begin{array}{l} E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 600\ \text{kJ mol}^{-1} \\ 4\,\text{A} - \text{A} = 600\ \text{kJ mol}^{-1} \end{array}\right\} \rightarrow \qquad \text{A} = 200\ \text{kJ mol}^{-1}$$

De la expresión de la energía se deduce que:

$$r^2 = \frac{\hbar^2}{2\,m_e\,\text{A}}$$

El valor del radio de esa caja circular es:

$$r = \sqrt{\frac{(1{,}05\cdot10^{-34}\ \text{J s})^2}{2\cdot(9{,}11\cdot10^{-31}\ \text{kg})\cdot(200\ \text{kJ mol}^{-1})}\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\cdot\frac{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{moléculas}}{1\ \text{kJ}}}\cdot\frac{1\ \text{nm}}{10^{-9}\ \text{m}} = 0{,}135\ \text{nm}$$

Pregunta C.3

Determine la distancia C–C para el benceno suponiendo que el esqueleto hexagonal de la molécula se halla inscrito en el círculo sobre el que se mueven los electrones π.

Según se observa en la figura, un hexágono que esté inscrito en un círculo de radio r, tiene el lado L igual al radio del círculo.

La distancia C–C equivale al radio calculado para el círculo:

$$d_{\text{C–C}} = r = 0{,}135\ \text{nm}$$

Podría pensarse erróneamente que todos los hidrocarburos cíclicos con enlaces simples y dobles alternados (conjugados) son aromáticos. Un buen contraejemplo lo constituye el 1,3-ciclobutadieno (ciclobuta-1-3-dieno):

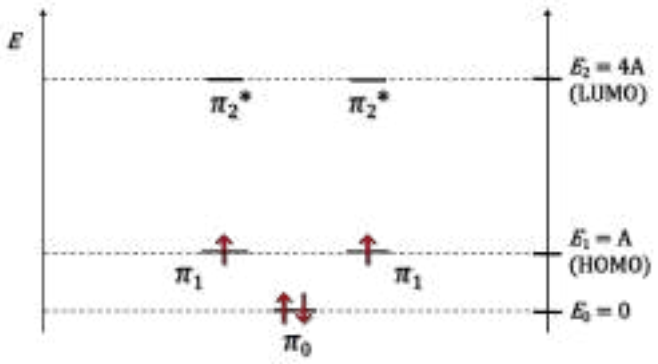
Esta molécula no solo no es aromática, sino que es tan inestable que no es posible aislar el compuesto, ya que se dimeriza espontáneamente:

Se dice que el 1,3-ciclobutadieno es "antiaromático". La diferencia entre compuestos aromáticos y antiaromáticos viene fijada por la regla de Hückel según la cual cuando el número de electrones π vale $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$) el compuesto es aromático, como el benceno, pero si vale $4n$ es antiaromático como el 1,3-ciclobutadieno.

Pregunta C.4

Dibuje de nuevo a escala en un diagrama de energía los tres primeros niveles ($n = 0, 1, 2$) de los orbitales moleculares π tal como los predice el modelo simplificado de caja de potencial circular que se ha utilizado para el benceno y coloque los electrones π de la molécula de 1,3-ciclobutadieno. Indique cuántos electrones desapareados hay en el nivel ocupado de mayor energía. Razone sobre cuál puede ser la causa de la inestabilidad del compuesto.

Como se observa en el diagrama de orbitales moleculares π del ciclobutadieno, el nivel de mayor energía contiene dos electrones desapareados.



De acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund (1927):

> "en los orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones se encuentran lo más separados posible, desapareados y con los espines paralelos",

el ciclobutadieno debería tener cuatro electrones π deslocalizados en un anillo de cuatro carbonos y ocupando estos electrones π orbitales en cada uno de los cuatro átomos de carbono. La existencia de dos electrones desapareados convierte a la molécula en un doble radical que presentará una elevada tendencia a dimerizar.

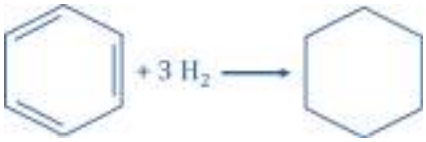
Esto, unido a la tensión existente debido a la geometría cuadrado-plana de la molécula, son las razones por las que el ciclobutadieno solo ha podido ser aislado a muy bajas temperaturas.

D) Una forma de cuantificar el carácter aromático de un hidrocarburo es comparar la entalpía de una determinada reacción con la estimada para el mismo compuesto si no fuera aromático. Por ejemplo, se puede determinar experimentalmente la entalpía de hidrogenación del benceno y compararla con la que predicen los modelos para el ciclohexa-1-3-5-trieno, sustancia hipotética no aromática. La diferencia entre ambos valores será la Energía de Estabilización Aromática.

Pregunta D.1

Escriba y ajuste la reacción del compuesto hipotético ciclohexa-1-3-5-trieno con gas hidrógeno y nombre el compuesto final que se forma tras la hidrogenación completa.

Se desea conocer la entalpía de la siguiente reacción:



Ciclohexatrieno → Ciclohexano

Pregunta D.2

Estime la entalpía de hidrogenación del ciclohexa-1-3-5-trieno a partir de las siguientes energías de enlace tabuladas:

Enlace	C–C	C=C	C–H	H–H
Energía (kJ mol^{-1})	348	614	413	436

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_r\, E_{enlace}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\, \nu_p\, E_{enlace}\ (\text{formados en productos})$$

En la reacción propuesta en el apartado anterior, se rompen 3 mol de enlaces C=C y 3 mol de enlaces H–H, y se forman 3 mol de enlaces C–C y 6 mol de enlaces C–H.

$$\Delta H° = [3\, E_{C=C} + 3\, E_{H-H}] - [3\, E_{C-C} + 6\, E_{C-H} =$$

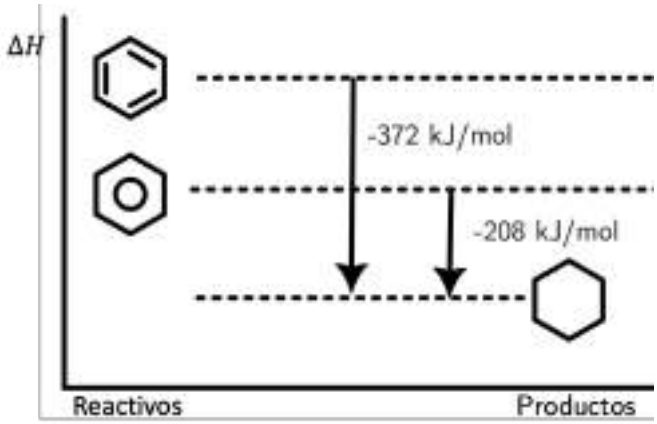
$$= \left(3\ \text{mol C=C} \cdot \frac{614\ \text{kJ}}{\text{mol C=C}}\right) + \left(3\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) - \left(3\ \text{mol C–C} \cdot \frac{348\ \text{kJ}}{\text{mol C–C}}\right) -$$

$$- \left(6\ \text{mol C–H} \cdot \frac{413\ \text{kJ}}{\text{mol C–H}}\right) = -372\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Pregunta D.3

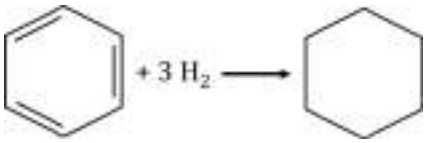
A) Sabiendo que la entalpía de hidrogenación del benceno determinada en el laboratorio es de –208 kJ mol^{-1}, represente en un diagrama entálpico, frente a coordenada de reacción, los procesos de hidrogenación del ciclohexa-1-3-5-trieno y del benceno.

El diagrama entálpico propuesto es:

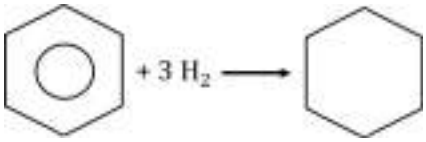


B) Obtenga la energía de estabilización aromática (EEA) del benceno.

Dados los siguientes datos de entalpías de hidrogenación:



Ciclohexatrieno → Ciclohexano $\qquad \Delta H_1 = -372\ \text{kJ mol}^{-1}$



Benceno → Ciclohexano $\Delta H_2 = -208$ kJ mol^{-1}

La entalpía de la reacción problema es:

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-372 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-208 \text{ kJ mol}^{-1}) = -164 \text{ kJ mol}^{-1}$$

95. ANÁLISIS DE UNA MEZCLA DE SALES

A) Se desea analizar una muestra sólida que contiene una mezcla de carbonato de sodio, oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, y cloruro de sodio (el oxalato es el anión del ácido oxálico o ácido etanodioico). Para ello, se toma una muestra de 0,7371 g y se disuelve en agua (disolución A). Se añaden 20,00 mL de una disolución estandarizada 0,20000 M de HCl a la disolución A.
Al añadir el ácido se observa un burbujeo (desprendimiento de gas) que se elimina de la disolución calentándola a ebullición. De esta forma se evita que el gas desprendido interfiera en las etapas posteriores. Se comprueba el pH de la disolución resultante y se confirma que es fuertemente ácido.
Una vez eliminados los gases disueltos y enfriada la disolución, se valora con NaOH 0,1016 M. Fueron necesarios 8,24 mL de NaOH 0,1016 M para alcanzar el punto final de la disolución utilizando fenolftaleína como indicador (punto de viraje pH = 9).

Cuestión previa

Escriba la fórmula del carbonato de sodio.
(Si no está seguro de esta fórmula o no la sabe, puede pedir la confirmación o la ayuda a uno de los supervisores, pero esta confirmación o ayuda tendrá penalización en la nota final).

La fórmula del carbonato de sodio es Na_2CO_3.

Pregunta A.1

¿Qué reacción ocurre al añadir HCl en exceso a la disolución A, que es responsable del desprendimiento gaseoso?

El desprendimiento de gas al añadir HCl a la mezcla de sales se debe a la reacción entre este y Na_2CO_3 que provoca la formación de CO_2. La ecuación química ajustada correspondiente a esta reacción es:

$$2\ HCl(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Pregunta A.2

¿Qué otra reacción puede haber sucedido al añadir HCl a la disolución A, que no provoca desprendimiento gaseoso?

No hay otra reacción posible del HCl con el resto de los componentes de la mezcla de sales.

Pregunta A.3

Al valorar la disolución resultante con NaOH ¿qué ácido se neutraliza?

- **El exceso de HCl añadido**
- **El exceso de HCl añadido y el ácido oxálico formado**
- **El exceso de HCl añadido y el residuo de carbonato de sodio**
- **El exceso de HCl añadido, el ácido oxálico y el residuo de carbonato de sodio**
- **El exceso de HCl añadido, el ácido oxálico y el cloruro de sodio**
- **El ácido oxálico formado**
- **El ácido oxálico formado y el residuo de carbonato de sodio**
- **El ácido oxálico formado y el cloruro de sodio**
- **El residuo de carbonato de sodio**
- **El cloruro de sodio**

Como la disolución resultante después de eliminar el gas presenta un pH fuertemente ácido quiere decir que únicamente queda HCl en exceso.

Pregunta A.4

Calcule la cantidad de ácido valorado (neutralizado) con 8,24 mL de NaOH 0,1016 M.

La cantidad de NaOH que se neutraliza es:

$$8{,}24\ \text{mL NaOH 0,1016 M} \cdot \frac{0{,}1016\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,1016 M}} = 0{,}837\ \text{mmol NaOH}$$

Si el indicador empleado en la valoración es la fenolftaleína (pH = 9), la reacción que tiene lugar es entre HCl y NaOH cuya ecuación química ajustada es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$0{,}837\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}837\ \text{mmol HCl}$$

Pregunta A.5

Calcule la cantidad de HCl que ha reaccionado con la muestra inicial de 0,7371 g.

La cantidad de HCl total es:

$$20{,}00\ \text{mL HCl 0,20000 M} \cdot \frac{0{,}20000\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,20000 M}} = 4{,}000\ \text{mmol HCl}$$

Haciendo un balance de materia del HCl se obtiene la cantidad de este que reacciona con el Na_2CO_3 de la muestra inicial:

$$4{,}000\ \text{mmol HCl (total)} - 0{,}837\ \text{mmol HCl (exceso)} = 3{,}16\ \text{mmol HCl } (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Pregunta A.6

¿Qué masa de la muestra inicial ha reaccionado con la cantidad de HCl calculada en la pregunta A.5? Identifique la sustancia.

Relacionando HCl con Na_2CO_3 se obtiene la cantidad de este en la mezcla de sales:

$$3{,}16\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}_2\text{CO}_3}{2\ \text{mmol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}_2\text{CO}_3}{10^3\ \text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3} = 0{,}167\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$$

Pregunta A.7

¿Qué porcentaje de la muestra inicial representa la masa identificada en la pregunta A.6?

El porcentaje de muestra que reacciona con HCl y que corresponde al Na_2CO_3 es:

$$\frac{0{,}167\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{0{,}7371\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 22{,}7\ \%\ \text{Na}_2\text{CO}_3$$

B) Por otra parte, otra muestra de la mezcla sólida de 0,6418 g se calcina en un crisol. Durante la calcinación se observó el desprendimiento de un gas que se identificó como monóxido de carbono. Tras la calcinación, la muestra perdió aproximadamente un 12,5 % de su masa, pero esta estimación no es cuantitativa.

El sólido resultante (sal inorgánica) de la calcinación se disolvió en agua (disolución B). A esta disolución se le añadieron 50,00 mL de HCl 0,20000 M. Se observó de nuevo un burbujeo y se comprobó que el pH de la disolución resultante era fuertemente ácido.

Esta disolución se calentó a ebullición para liberarla de todos los posibles gases disueltos y una vez enfriada, se valoró con NaOH 0,1016 M. Fueron necesarios 14,72 mL de NaOH 0,1016 M para alcanzar el punto final con el mismo indicador de la primera valoración.

Pregunta B.1

Sabiendo que el cloruro de sodio y el carbonato de sodio son estables durante el proceso de calcinación, ¿qué reacción ocurre durante la calcinación de la muestra?

En la calcinación de la muestra se produce la descomposición térmica del oxalato de sodio que tiene lugar de acuerdo con la reacción que muestra la siguiente ecuación química ajustada:

$$Na_2C_2O_4(s) \xrightarrow{\text{calor}} Na_2CO_3(s) + CO_2(g)$$

Pregunta B.2

¿Qué reacción ocurre al añadir HCl a la disolución B?

El desprendimiento de gas al añadir HCl a la mezcla de sales calcinada se debe a la reacción entre este y Na_2CO_3 que provoca la formación de CO_2. La ecuación química ajustada correspondiente a esta reacción es:

$$2\ HCl(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Pregunta B.3

Al valorar la disolución resultante con NaOH ¿qué ácido se neutraliza?

- **El exceso de HCl añadido**
- **El exceso de HCl añadido y el ácido oxálico formado**
- **El exceso de HCl añadido y el residuo de carbonato de sodio**
- **El exceso de HCl añadido, el ácido oxálico y el residuo de carbonato de sodio**
- **El exceso de HCl añadido, el ácido oxálico y el cloruro de sodio**
- **El ácido oxálico formado**
- **El ácido oxálico formado y el residuo de carbonato de sodio**
- **El ácido oxálico formado y el cloruro de sodio**
- **El residuo de carbonato de sodio**
- **El cloruro de sodio**

Como la disolución resultante después de eliminar el gas presenta un pH fuertemente ácido quiere decir que únicamente queda HCl en exceso.

Pregunta B.4

Calcule la cantidad de ácido valorado (neutralizado) con 14,72 mL de NaOH 0,1016 M.

La cantidad de NaOH que se neutraliza es:

$$14{,}72\ \text{mL NaOH 0,1016 M} \cdot \frac{0{,}1016\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,1016 M}} = 1{,}496\ \text{mmol NaOH}$$

Si el indicador empleado en la valoración es la fenolftaleína (pH = 9), la reacción que tiene lugar es entre HCl y NaOH cuya ecuación química ajustada es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$1{,}496\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 1{,}496\ \text{mmol HCl}$$

Pregunta B.5

Calcule la cantidad de HCl que ha reaccionado con la muestra inicial de 0,6418 g.

La cantidad de HCl total es:

$$50{,}00\ \text{mL HCl 0,20000 M} \cdot \frac{0{,}20000\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,20000 M}} = 10{,}00\ \text{mmol HCl}$$

Haciendo un balance de materia del HCl se obtiene la cantidad de este que reacciona con el Na_2CO_3 formado a partir del $Na_2C_2O_4$ y el que contiene originalmente la muestra inicial:

$$10{,}00\ \text{mmol HCl (total)} - 1{,}496\ \text{mmol HCl (exceso)} = 8{,}504\ \text{mmol HCl } (Na_2CO_3)$$

Pregunta B.6

¿Qué sustancia se encontraba en la disolución B en el momento de añadir HCl en exceso, y que ha consumido la cantidad de HCl calculada en B.5?

Como se ha dicho en el apartado anterior, la sustancia es Na_2CO_3.

Pregunta B.7

Calcule el porcentaje de oxalato de sodio en la muestra inicial.

Relacionando HCl con Na_2CO_3 se obtiene la cantidad de este analizada:

$$8{,}504\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol } Na_2CO_3}{2\ \text{mmol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } Na_2CO_3}{10^3\ \text{mmol } Na_2CO_3} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g } Na_2CO_3}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} = 0{,}4507\ \text{g } Na_2CO_3$$

En el apartado A.7 se ha calculado existe 22,7 % en masa de Na_2CO_3 en la mezcla de sales, por tanto, la cantidad de oxalato de sodio contenido originalmente en la misma es:

$$0{,}4507\ \text{g } Na_2CO_3 \cdot \frac{22{,}7\ \text{g } Na_2CO_3}{100\ \text{g mezcla}} = 0{,}102\ \text{g } Na_2CO_3$$

Haciendo un balance de materia del Na_2CO_3 se obtiene la cantidad de este formado a partir del $Na_2C_2O_4$:

$$0{,}4507\ \text{g } Na_2CO_3\ \text{(total)} - 0{,}102\ \text{g } Na_2CO_3\ \text{(original)} = 0{,}349\ \text{g } Na_2CO_3\ (Na_2C_2O_4)$$

Relacionando Na_2CO_3 con $Na_2C_2O_4$ de acuerdo con la reacción del apartado B.1 se obtiene la cantidad de este que contiene la mezcla de sales inicial:

$$0{,}349\ \text{g } Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol } Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g } Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mol } Na_2C_2O_4}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} \cdot \frac{134{,}0\ \text{g } Na_2C_2O_4}{1\ \text{mol } Na_2C_2O_4} = 0{,}441\ \text{g } Na_2C_2O_4$$

El porcentaje de $Na_2C_2O_4$ en la mezcla de sales es:

$$\frac{0{,}441\ \text{g } Na_2C_2O_4}{0{,}6418\ \text{g mezcla}} \cdot 100 = 68{,}7\ \%\ Na_2C_2O_4$$

Pregunta B.8

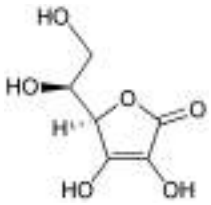
Calcule el porcentaje de cloruro de sodio en la muestra inicial.

El resto, que no ha reaccionado, es el NaCl en la mezcla original:

$$100\ \% - (22{,}7\ \%\ Na_2CO_3 + 68{,}7\ \%\ Na_2C_2O_4 = 8{,}60\ \%\ NaCl$$

96. COMPUESTOS QUÍMICOS DE LAS NARANJAS

La Comunidad Valenciana produce casi un 60 % de los cítricos españoles, más de 3 millones de toneladas al año. Estos frutos son especialmente ricos en ácido cítrico (ácido 3-carboxi-3-hidroxipentanodioico) conteniendo de un 5 a un 8 % del mismo. Las naranjas contienen, además, vitamina C en una cantidad de aproximadamente 50 miligramos por cada 100 gramos. La vitamina C también se puede obtener alternativamente de forma industrial a partir de glucosa.

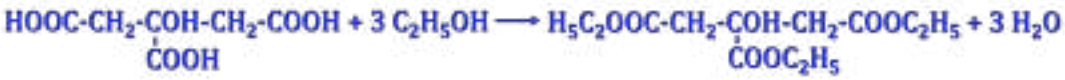


Ácido ascórbico (vitamina C)

Pregunta 3.1

Si se calienta el ácido cítrico en exceso de etanol en presencia de un catalizador ácido se obtiene un nuevo compuesto que es ampliamente utilizado en cosmética. Escriba la reacción ajustada y señale el tipo de transformación ocurrida (ácido-base, condensación, adición, oxidación-reducción o eliminación).

La reacción entre un ácido cítrico y el etanol es una reacción de esterificación y la ecuación química ajustada correspondiente a la misma es:



Formalmente, se puede decir que se trata de una reacción de condensación, pero atendiendo al mecanismo de reacción es una reacción de adición/eliminación, ya que se trata de una reacción que implica, en primer lugar, una adición del alcohol, con una posterior eliminación de la molécula de agua.

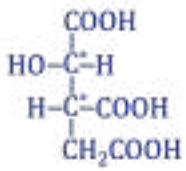
Pregunta 3.2

En el ciclo de Krebs, o ciclo de los ácidos tricarboxílicos, el ácido cítrico se isomeriza a ácido isocítrico (ácido 3-carboxi-2-hidroxipentanodioico). Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido isocítrico. Indique el número de carbonos quirales de la molécula y márquelos con un asterisco sobre la fórmula semidesarrollada. Identifique todos los enantiómeros posibles (preferiblemente con proyecciones bidimensionales tipo Fischer).

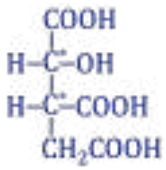
La fórmula semidesarrollada del ácido 3-carboxi-2-hidroxipentanodioico indicando los carbonos quirales (asimétricos) que contiene es:

El ácido 3-carboxi-2-hidroxipentanodioico presenta dos carbonos quirales, el carbono 2 (que tiene unido el grupo hidroxilo) y el carbono 3 (que tiene unido el grupo carboxilo).

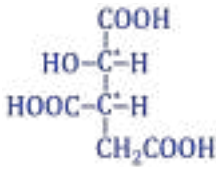
Hay cuatro estereoisómeros (que se dividen en dos clases: enantiómeros y diastereoisómeros), con dos pares de enantiómeros (*S*,*S*) y (*R*,*R*), por un lado y (*S*,*R*) y (*R*,*S*) por otro. Las otras dos parejas son diastereoisómeros entre sí.



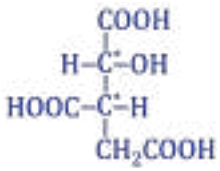
2*S*,3*R*



2*R*,3*R*



2*S*,3*S*



2*R*,3*S*

Pares de enantiómeros: primera y cuarta; y segunda y tercera.

Diastereoisómeros: primera y cuarta con segunda y tercera; segunda y tercera con primera y cuarta.

Pregunta 3.3

En un paso posterior del ciclo de Krebs el ácido isocítrico se transforma en otra molécula compuesta por carbono, hidrógeno y oxígeno utilizada como aditivo alimentario con las siglas E297. Cuando 1,280 g de este aditivo se queman en presencia de exceso de oxígeno se producen 1,941 g de CO_2 y 0,397 g de agua. A través de una serie de reacciones equimolares, 3,28 g de ácido cítrico se transforman en 1,98 g de aditivo E297. Indique la fórmula empírica y la fórmula molecular del aditivo alimentario E297.

Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular directamente la fórmula molecular del aditivo E297. Suponiendo que la reacción en la que se obtiene a partir del ácido cítrico es mol a mol, su masa molar:

$$3{,}28\ \text{g}\ C_6H_8O_7 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_8O_7}{192{,}0\ \text{g}\ C_6H_8O_7} \cdot \frac{1\ \text{mol E297}}{1\ \text{mol}\ C_6H_8O_7} \cdot \frac{M\ \text{g E297}}{1\ \text{mol E297}} = 1{,}98\ \text{g E297} \rightarrow M = 116\ \text{g mol}^{-1}$$

a) El carbono contenido en el compuesto X se determina en forma de CO_2.

$$\frac{1{,}941\ \text{g}\ CO_2}{1{,}280\ \text{g E297}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{116\ \text{g E297}}{1\ \text{mol E297}} = 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol E297}}$$

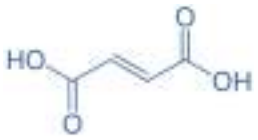
- El hidrógeno contenido en el compuesto X se determina en forma de H_2O:

$$\frac{0{,}397\ \text{g}\ H_2O}{1{,}280\ \text{g E297}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{116\ \text{g E297}}{1\ \text{mol E297}} = 4\frac{\text{mol H}}{\text{mol E297}}$$

- El oxígeno contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{116\ \text{g E297} - \left(4\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(4\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol E297}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4\frac{\text{mol O}}{\text{mol E297}}$$

La fórmula molecular o verdadera obtenida para el aditivo alimentario E297 es $C_4H_4O_4$ y, simplificando, se obtiene la fórmula empírica, $(CHO)_n$, que corresponden al ácido fumárico cuya fórmula estructural se muestra.



Pregunta 3.4

Proponga todas las posibles estructuras de ácidos dicarboxílicos de fórmula molecular $C_5H_6O_4$ e indique cuáles de ellas pueden presentar isomería.

Primero hay que calcular el NEDE (número de equivalentes de dobles enlaces), que da idea del número de insaturaciones posibles, así como el número de ciclos.

Se calcula mediante la fórmula:

$$\text{NEDE} = \frac{[(2 \cdot \text{Nº carbonos}) + 2] + (\text{Nº nitrógenos}) - (\text{Nº hidrógenos}) - (\text{Nº halógenos})}{2}$$

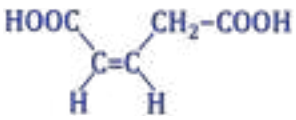
Para la sustancia propuesta, $C_5H_6O_4$4, se obtiene:

$$\text{NEDE} = \frac{[(2 \cdot 5) + 2] - 6}{2} = 3$$

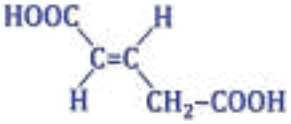
Como un ácido dicarboxílico tiene dos grupos C=O, en el resto de la molécula habrá un doble enlace o un ciclo.

Todos los isómeros posibles son de cadena, por lo que se entiende que se pregunta cuáles de ellos presentan isomería geométrica, y solo la tienen los dos primeros y el último de los que se representan a continuación:

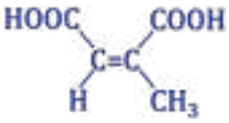
Los ácidos dicarboxílicos que son compatibles con la fórmula molecular $C_5H_6O_4$ son:



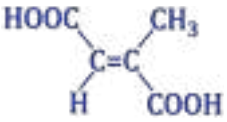
ácido cis-penten-2-dioico



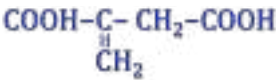
ácido trans-penten-2-dioico



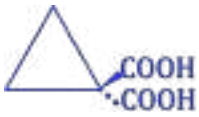
ácido *Z*-2-metilbuten-2-dioico



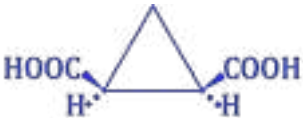
ácido *E*-2-metilbuten-2-dioico



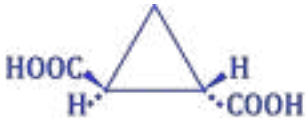
ácido 2-metilenbutanodioico



ácido 1,1-ciclopropanodicarboxílico



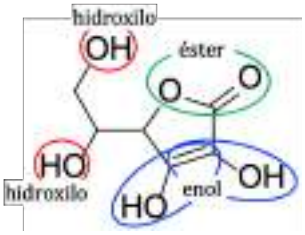
ácido cis-1,2-ciclopropanodicarboxílico



ácido trans-1,2-ciclopropanodicarboxílico

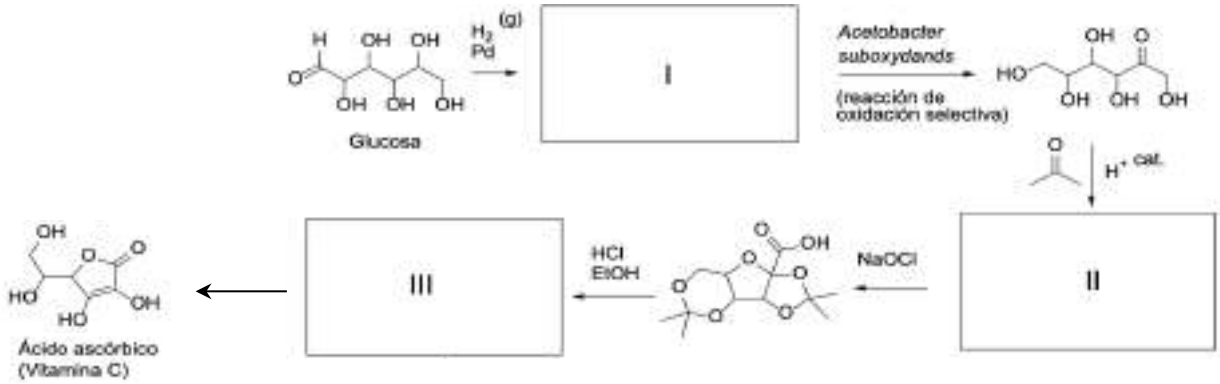
Pregunta 3.5

Identifique los grupos funcionales en la siguiente estructura de la vitamina C marcándolos, en la hoja de resultados, con un círculo y escribiendo su nombre.

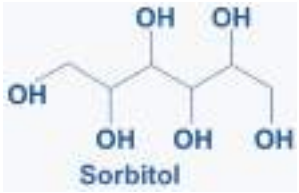


Pregunta 3.6

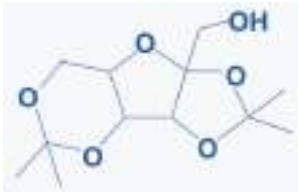
Complete la ruta sintética industrial de la vitamina C a partir de la glucosa dibujando las estructuras I, II y III.



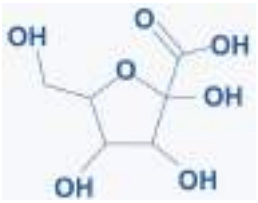
Las estructuras I, II y III que faltan en la ruta de síntesis propuesta son, respectivamente:



I



II



III