

BLOQUE 2.- a) Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_f^\circ = -393 \text{ kJ}; \quad 2 C(s) + O_2(g) \rightarrow 2 CO(g) \quad \Delta H_f^\circ = -218 \text{ kJ}.$
 ¿Qué cantidad de energía se produce en la combustión completa de 56 g de CO (g)?

b) La velocidad de una reacción $A + B \rightarrow C$ se duplica cuando también lo hace la concentración de A, mientras que se cuadruplica cuando se duplica la concentración de B.

1) ¿Cuál es la ecuación cinética de la velocidad de dicha reacción?

2) Indica una razón por la que la temperatura aumenta la velocidad de esta reacción.

c) El agua oxigenada es relativamente estable, pero se descompone rápidamente si se le añade una pizca de dióxido de manganeso, MnO_2 . Explica cómo actúa el dióxido de manganeso en la cinética de descomposición del agua oxigenada.

DATOS: $A_r(C) = 12 \text{ u}; \quad A_r(O) = 16 \text{ u}.$

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la combustión del CO es: $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, y

a ella se llega aplicando la ley de Hess a las ecuaciones propuestas, obteniéndose, además, la entalpía estándar molar de la reacción de combustión pedida.

En efecto, dividiendo la segunda ecuación por 2, incluida su entalpía estándar de formación, invirtiéndola (se cambia el signo a su entalpía) y sumándole la primera se tiene la ecuación buscada:



Al ser esta energía la desprendida en la combustión de un mol de CO, la combustión de 56 g desprende la energía: $56 \text{ g CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} \cdot \frac{-284 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -568 \text{ kJ}.$

b) 1.- Si la velocidad de reacción se duplica cuando se duplica la concentración del reactivo A, indica que es de primer orden respecto de A, mientras que si con la duplicación de la concentración de B se cuadruplica, indica que es de segundo orden respecto de este reactivo, por lo que la ecuación cinética de la velocidad es: $v = K \cdot [A] \cdot [B]^2$.

2.- Una razón es la proporcionalidad directa que existe entre la constante de velocidad, k, y la temperatura, como pone de evidencia la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, en la que un aumento de T provoca un aumento de la potencia y, por tanto, de k, y como v es directamente proporcional a k, queda comprobado que la temperatura aumenta la velocidad de reacción.

c) El dióxido de manganeso al actuar como catalizador positivo, provoca una disminución de la energía de activación de la reacción de descomposición del agua oxigenada, lo que hace más efectivo los choques moleculares y, por ello, incrementa su velocidad de descomposición.

Resultado: a) Q = - 568 kJ.

BLOQUE 3.- Las constantes de acidez del ácido acético, CH_3COOH , y del ácido cianhídrico, HCN, son $1,8 \cdot 10^{-5}$ y $4,93 \cdot 10^{-10}$ respectivamente.

a) Escribe la reacción química del agua con ambos ácidos y las expresiones de sus constantes de acidez. Justifica cual de ellos es el más débil.

b) Escribe la reacción química que de acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry justifica el carácter básico del cianuro de sodio. ¿Podría explicarse este carácter básico empleando la teoría de Arrhenius?

c) Demuestra como se puede calcular la constante de basicidad del ión cianuro, CN^- , a partir de la constante de acidez del ácido cianhídrico.

d) Indica y nombra la base conjugada del nitrato de amonio, NH_4NO_3 , y los ácidos conjugados del amoníaco y del carbonato de sodio, Na_2CO_3 .

Solución:

a) La ecuación que corresponde a la reacción del ácido acético con el agua es:

$\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, y su constante de acidez es:

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

La ecuación correspondiente a la reacción del ácido cianhídrico con el agua es:

$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ siendo la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

Al ser la acidez una propiedad directamente proporcional al valor de la constante de acidez, es fácil deducir que el ácido acético, con $K_a \gg K_a$, es el más ácido, pues en disolución acuosa aporta una concentración mucho mayor de H_3O^+ que el ácido cianhídrico.

b) La sal cianuro de sodio se encuentra, en disolución, totalmente disociada y el anión cianuro, CN^- , base conjugada fuerte del ácido muy débil HCN, sufre hidrólisis según la ecuación:

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, que por incrementar la concentración de iones OH^- proporciona a la disolución resultante carácter básico.

Este carácter básico no puede ser explicado por la teoría de Arrhenius, pues en ella, bases son las sustancias que en disolución acuosa se disocian dando iones OH^- , y el CN^- jamás puede producir esos iones por disociación.

c) De la ecuación de hidrólisis del anión cianuro se obtiene la constante de basicidad K_b :

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^- \Rightarrow K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Multiplicando y dividiendo la expresión de la constante de basicidad por la concentración de protones hidratados, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, se tiene:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HCN}] \cdot K_w}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

que indica la relación entre las constantes de basicidad y acidez del ácido cianhídrico y el producto iónico del agua.

d) La base conjugada del nitrato de amonio, NH_4NO_3 , es el amoníaco, NH_3 , mientras que los ácidos conjugados del amoníaco y carbonato de sodio, Na_2CO_3 , son el catión amonio, NH_4^+ , y el anión bicarbonato, HCO_3^- .

BLOQUE 5.- En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos en tubo de ensayo:

Tubo	Experimento	Observación
1	Al + HCl	Comienza a desprenderse un gas incoloro
2	Ag + HCl	No ocurre nada
3	Al + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (aq)	Aparece un depósito de cobre sobre el aluminio
4	Ag + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (aq)	No ocurre nada

- Escribe las ecuaciones iónicas de las reacciones químicas en las que ocurre algún fenómeno observable.
- Señala en cada caso el oxidante y el reductor.
- Justifica las observaciones realizadas utilizando la tabla de potenciales de reducción.
- Dibuja un esquema de la pila que se podría formar a partir de la reacción del tubo 3 indicando el cátodo y el ánodo, el sentido de la corriente de los electrones por el circuito externo y el de migración de los iones en las disoluciones.

DATOS: $E^\circ [\text{Al}^{3+}/\text{Al}] = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ [\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}] = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ [\text{Ag}^+/\text{Ag}] = 0,80 \text{ V}$.

Solución:

a) La ecuación iónica del experimento del tubo 1 es: $2 \text{Al} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2$, y la de la experiencia del tubo 3 es: $2 \text{Al} + 3 \text{Cu}^{2+} \rightarrow 3 \text{Cu} + 2 \text{Al}^{3+}$.

b) En la experiencia del tubo 1 el oxidante es el protón, H^+ , que al reducirse a hidrógeno provoca la oxidación del aluminio a ión Al^{3+} ; el agente reductor es el aluminio metálico, Al, que al oxidarse a ión Al^{3+} hace que el protón, H^+ , se reduzca a hidrógeno molecular.

En la experiencia del tubo 3 el agente oxidante es el ión cobre (II), Cu^{2+} , que al reducirse a cobre metálico, Cu, provoca la oxidación del aluminio a ión Al^{3+} . El aluminio metálico, Al, es en la experiencia del tubo 3 el agente reductor, pues al oxidarse a ión Al^{3+} provoca la reducción del ión Cu^{2+} a cobre metálico.

c) El potencial de reducción estándar del par Al^{3+}/Al es más negativo o menos positivo que el del par H^+/H_2 , lo que pone de manifiesto que la forma reducida del primero, Al, reduce (es el reductor) a la forma oxidada del segundo, H^+ , (el oxidante); mientras que en la experiencia del tubo 3, por la misma razón expuesta, la forma reducida, Al, del par Al^{3+}/Al es el agente reductor al provocar la reducción de la especie oxidada, Cu^{2+} , (agente oxidante) del par Cu^{2+}/Cu .

