

# XXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Avila, 17 al 19 de Abril de 2009



## Examen de Problemas

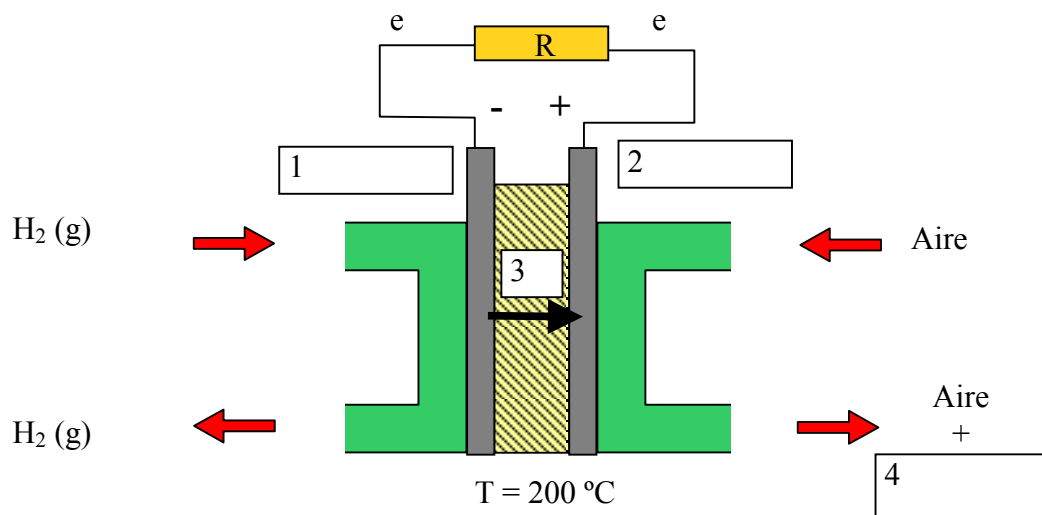
### Problema 1. Pilas de combustible (100 puntos)

Autor: Vicente Martí Centelles. Universidad Jaime I (Castellón)

El uso de hidrógeno como combustible para los coches esta fuertemente promovido por los gobiernos de diferentes países y por la Unión Europea. Este tipo de combustible evita la generación de dióxido de carbono por parte de los coches y por ello es motivo de estudio en muchos grupos de investigación. Para poder usar el hidrógeno como combustible hacen falta unos dispositivos capaces de convertir la energía química que almacena el hidrógeno en energía útil, este dispositivo es la pila de combustible.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía de forma continua, es decir, los reactivos se regeneran de forma continua.

El esquema típico de una pila de combustible es el siguiente. El dispositivo tiene una entrada de hidrógeno y otra de aire y sus respectivas salidas (donde salen los productos de la reacción química que se produce y el reactivo que queda sin reaccionar). El ánodo y el cátodo están conectados por una membrana polimérica conductora similar a un electrólito. El rango de temperaturas de trabajo es elevado, pero en la pila modelo que proponemos en este problema la temperatura es constante e igual a 200 °C.



El rendimiento de las pilas de combustible ( $\eta$ ), a diferencia de los motores de combustión, no está limitado por el ciclo de Carnot y su rendimiento es elevado. Dicho rendimiento  $\eta$  está limitado por el cociente entre  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$ .

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)	k (mmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
150	$3,18 \cdot 10^{-10}$
350	$1,15 \cdot 10^{-5}$
550	$2,52 \cdot 10^{-3}$
750	$6,76 \cdot 10^{-2}$

---

**DATOS:**

Composición aproximada del aire: 1% Ar, 21 % O<sub>2</sub>, 78 % N<sub>2</sub>

Los potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox son:

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  (suponer que no varían con la temperatura)

La entalpía estándar de formación estándar del agua líquida a 25 °C es de -284,67 kJ/mol.

Calor latente de vaporización del agua = 540,67·Kcal/kg (40,68 kJ/mol)

1 cal = 4,18 J

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Carga del electrón =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm L}^{-1} \text{ K}^{-1}$

---

1. Indique cual es el ánodo y cual es el cátodo de la pila de combustible. Indique la especie química que pasa a través de la membrana. Indique el sentido en el que fluyen los electrones. Señale cual es el producto que se forma en la salida de la corriente del aire. Nota, contestar según la numeración de la figura. **(10 puntos)**

**Solución:**

1: Ánodo

2: Cátodo

3: H<sup>+</sup>, protones

4: H<sub>2</sub>O

Los electrones van del polo negativo de la pila (ánodo), al polo positivo de la pila (cátodo).

2. Ajuste la semi-reacción química que tiene lugar en el ánodo y la semi-reacción química que tiene lugar en el cátodo. Indique en cada caso de que tipo de reacción se trata. Escriba la reacción global ajustada y calcule el potencial redox de dicha reacción. Nota, indicar el estado de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción. (20 puntos)

**Solución:**  
 Ánodo: Semireacción de oxidación  

$$\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{ac}) + 2 \text{e}^-$$

Cátodo: Semireacción de reducción  

$$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

Reacción Global:

2	x	$\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{ac}) + 2 \text{e}^-$
1	x	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$		

Cálculo del potencial redox de la reacción global:  

$$E^\circ_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 1,23 \text{ V}$$

Nótese que a 200°C el agua se encuentra en estado gaseoso, los protones en la membrana se encuentran en estado acuoso (similar a una disolución).

3. Calcule el rendimiento teórico de la pila de combustible a 200 °C. Expresar dicho resultado en tanto por ciento. (25 puntos)

**Solución:**  
 A partir del enunciado:  

$$\text{Rendimiento (\%)} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \cdot 100$$

Se calcula la variación de la energía libre de Gibbs a partir del potencial de la pila para la reacción ajustada:

$$\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{pila}} = -4 \cdot 96472 \text{ C/mol e}^- \cdot 1,23 \text{ V} = -474642 \text{ J} / 2 \text{ mol H}_2\text{O} = -474,64 \text{ kJ} / 2 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\Delta G^\circ = -237,32 \text{ kJ} / \text{mol H}_2\text{O}$$

Cálculo de la constante de Faraday F (carga de un mol de electrones)  

$$F = N_A \cdot q_e = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ moles e}^- \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^- = 96472 \text{ C/mol e}^-$$

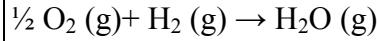
Se calcula la variación de la entalpía a partir de las entalpías de formación que se dan en el enunciado y el calor latente de vaporización del agua:

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

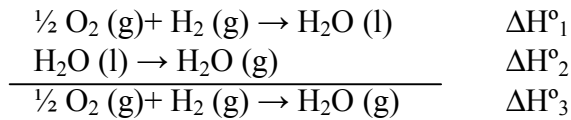
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - (\frac{1}{2} \Delta H^\circ_f[\text{O}_2(\text{g})] + \Delta H^\circ_f[\text{H}_2(\text{g})]) =$$

$$= -284,64 \text{ KJ/mol} - (0 + 0) = -284,64 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

La entalpía de la reacción



se puede calcular mediante la ley de Hess:



$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$$

Para tener las mismas unidades  $\Delta H^\circ_2$  :

$$\Delta H^\circ_2 = Lv = 540,67 \cdot \text{Kcal/kg} \cdot 1 \text{Kg}/1000\text{g} \cdot 18\text{g}/1\text{mol} \cdot 4,18\text{KJ}/1\text{Kcal} = 40,68 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

Por tanto:

$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = -284,64 \text{ KJ/mol H}_2\text{O} + 40,68 \text{ KJ/mol H}_2\text{O} = -243,96 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

Finalmente ya podemos calcular el rendimiento teórico:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \cdot 100 = [-237,32 \text{ KJ} / \text{mol H}_2\text{O}] / [-243,96 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}] \cdot 100 = 97,27\%$$

4. Si el rendimiento real de la pila es del 50%, calcule la energía teórica que producirán la reacción completa de 200 L de  $\text{H}_2(\text{g})$  y 400 L de aire sabiendo que el trabajo máximo que se puede obtener en una reacción química es igual a  $\Delta G^\circ$  multiplicado por el rendimiento en tanto por uno. Los volúmenes de los gases están medidos en condiciones normales. **(20 puntos)**

**Solución:**

La reacción que tiene lugar es:



Hay que comprobar cual es el reactivo limitante.

Condiciones normales:  $T = 273,15\text{K}$ ,  $P = 1\text{atm}$

Ley gases ideales:  $p V = n R T \rightarrow n = p V / (R T)$

$$n_{\text{H}_2} = 1\text{atm} \cdot 200\text{L} / (0,082 \text{ atm L}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15\text{K}) = 8,93 \text{ mol H}_2$$

El oxígeno esta en un 21% en el aire, por tanto:

$$V_{\text{O}_2} = 400 \text{ L} \cdot 21/100 = 84 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = 1 \text{ atm} \cdot 84 \text{ L} / (0,082 \text{ atm L}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}) = 3,75 \text{ mol O}_2$$

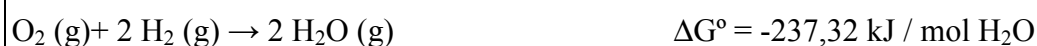
Para ver cual es el reactivo limitante dividir la cantidad de cada especie entre su coeficiente estequiométrico, el menor es el reactivo limitante:

$$O_2 (g) = 3,75 \text{ mol O}_2 / 1 = 3,75 \text{ mol O}_2$$

$$H_2 (g) = 8,93 \text{ mol H}_2 / 2 = 4,47 \text{ mol H}_2$$

Por tanto el reactivo limitante es el oxígeno.

El máximo trabajo que se puede obtener en una reacción química es igual a  $\Delta G^\circ$  multiplicado por el rendimiento en tanto por uno:



$$\Delta G^\circ = -237,32 \text{ KJ / mol H}_2O \cdot 2 \text{ mol H}_2O / 1 \text{ mol O}_2 (g) = - 474,64 \text{ kJ / mol O}_2 (g)$$

$$W = \text{moles} \cdot \Delta G^\circ \cdot R = 3,75 \text{ mol O}_2 \cdot - 474,64 \text{ KJ / mol O}_2 (g) \cdot 50/100 = -889.95 \text{ kJ}$$

El signo negativo del trabajo indica que la pila produce energía.

5. Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso que tiene lugar en la pila electroquímica. Utilice representaciones gráficas para calcular dichos parámetros. **(25 puntos)**

**Solución:**

A partir de las constantes a diferentes temperaturas, usando la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$$

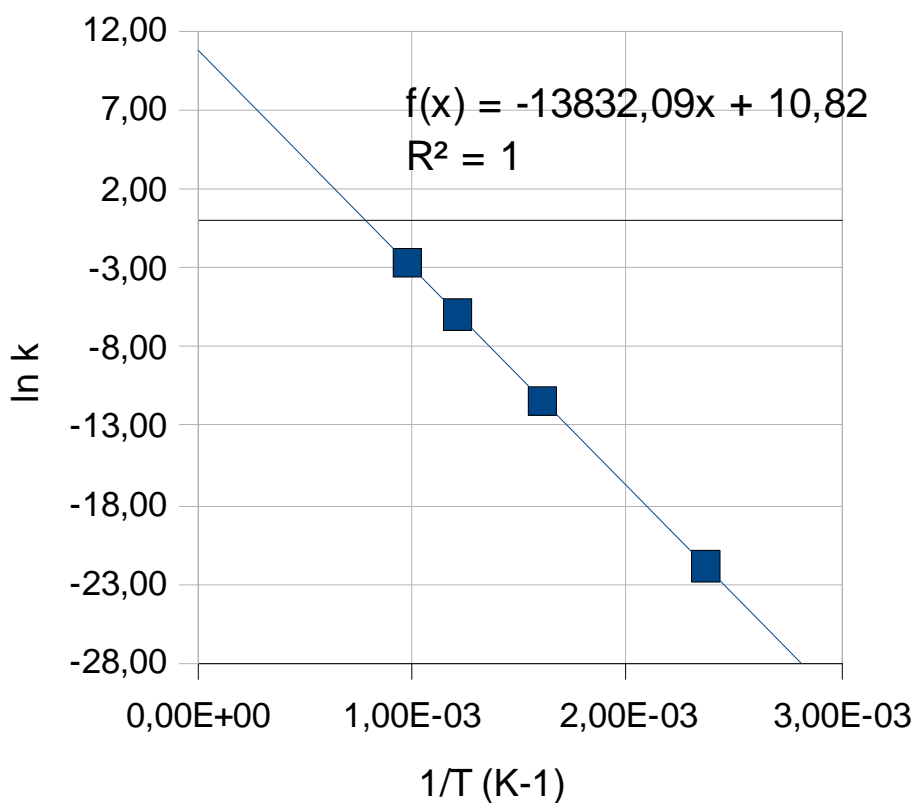
tomando logaritmos neperianos:

$$\ln k = \ln A - E_a/R \cdot 1/T$$

Se obtiene una recta al representar  $\ln k$  frente a  $1/T$  con pendiente  $-E_a/R$  y ordenada en el origen  $\ln A$ .

T (°C)	T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k (mmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	ln k
150	423,15	2,36E-03	3,18E-10	-21,87
350	623,15	1,60E-03	1,15E-05	-11,38
550	823,15	1,21E-03	2,52E-03	-5,98
750	1023,15	9,77E-04	6,72E-02	-2,70

Representando  $\ln k$  frente a  $1/T$ :



Se realiza un ajuste por mínimos cuadrados, o bien con ayuda de la regla y el papel milimetrado se obtiene la ordenada en el origen y la pendiente (a partir de dos puntos).

A partir de la ordenada en el origen se obtiene el factor de frecuencia A (un valor de 9 a 11 se toma como bueno en la corrección):

$$10,82 = \ln A \rightarrow A = \exp(10,82) = 5 \cdot 10^4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ (mismas unidades que k)}$$

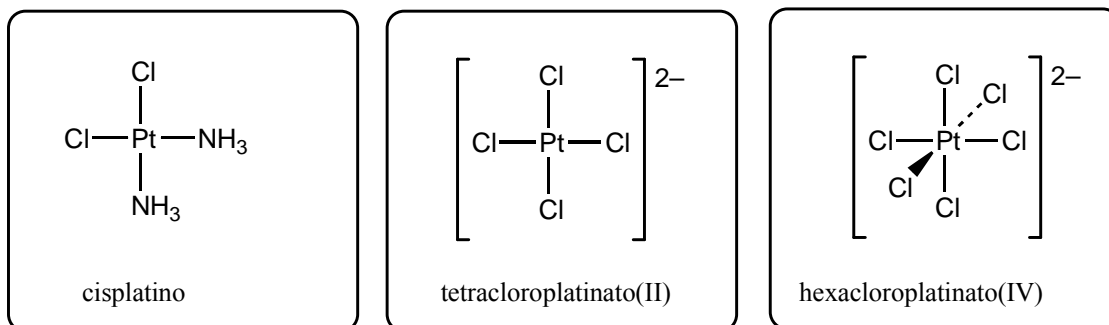
A partir de la pendiente se obtiene la energía de activación:

$$-13832,09 = -E_a/R \rightarrow E_a = 13832,09 \cdot 8,314 = 115000 \text{ J/mol} = 115 \text{ KJ/mol} = 27,8 \text{ kcal/mol}$$

## Problema 2. Un potente anticancerígeno: el cisplatino (100 puntos)

Autor: Juan A. Casares. Universidad de Valladolid

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 ADN celular e induciendo la apoptosis de las células cancerígenas. El nombre científico del cisplatino es “cis-diamminodichloroplatino (II)”, y es un complejo plano cuadrado, como se muestra en la figura.



El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

**Primera etapa:** Oxidación de platino metálico con agua regia (una mezcla 4:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados) para dar el anión hexacloroplatinato (IV) según la reacción 1 (sin ajustar), que puede ser precipitado como hexacloroplatinato(IV) de potasio por adición de KCl.

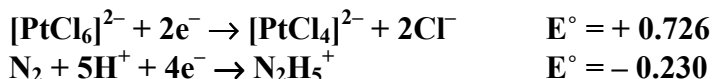


El NO<sub>2</sub> resultante sufre una reacción de dimerización para dar N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para el equilibrio:



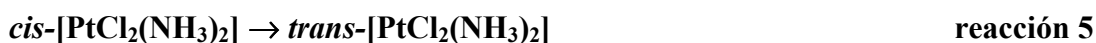
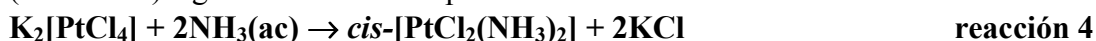
se han medido los valores de  $\Delta H^\circ = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\circ = 175.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Segunda etapa:** Reducción del hexacloroplatinato(IV) de potasio a tetracloroplatinato(II) de potasio con hidracina, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. En las condiciones de reacción la hidracina se encuentra protonada formando el catión hidrazonio, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, que es quien actúa como reductor (reacción 3) según las semireacciones:



**Tercera etapa:** Sustitución parcial de los cloruros del tetracloroplatinato(II) de potasio por amoníaco, para dar *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en forma de prismas amarillos (reacción 4). El

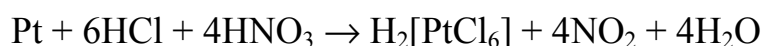
isómero *trans* es inactivo en la curación del cáncer. La reacción de isomerización (reacción 5) sigue una cinética de primer orden.



**Contestar las siguientes preguntas:**

1. Ajuste la reacción 1 (20 puntos)

**Solución:**



2. Supongamos que tomamos 10,0 g de platino y lo disolvemos en un exceso de agua regia. ¿Qué volumen, medido a presión atmosférica y 25 °C, se debería producir de NO<sub>2</sub> si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2? (20 puntos)

**Solución:**

$$V = \frac{n_{\text{Pt}}RT}{P}; \text{ siendo } n_{\text{Pt}} = \frac{10.0\text{g}}{195.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0513\text{mol} \text{ y } n_{\text{NO}_2} = 4 \times 0.0513 = 0.205\text{mol}$$

Por tanto,

$$V = \frac{0.205\text{mol} \times 0.082\text{LatmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K}}{1\text{atm}} = 5.02\text{L}$$

3. ¿Qué volumen de gas a la misma presión y temperatura se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2? (20 puntos)

**Solución:**

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ; para la reacción 2, a 25°C

$$\Delta G^\circ = 57200 \text{ J mol}^{-1} - 175.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 4815 \text{ J mol}^{-1}$$

En el equilibrio  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  y sustituyendo los valores y despejando  $K_p$  se obtiene

$$K_p = 0.143 \text{ atm}^{-1}, \text{ siendo } K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Como la presión total es una atmósfera  $P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$P_{\text{NO}_2} = 0.313 \text{ atm} \text{ y } P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.687 \text{ atm}$$

y aplicando  $PV = nRT$ :  $0.687 \text{ atm} \times V = n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT$  y  $0.313 \text{ atm} \times V = n_{\text{NO}_2} RT$



$$\frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} = 2.19;$$

De la estequiometría de la reacción:

$$n_{NO_2} + 2n_{N_2O_4} = 0.205$$

y resolviendo se obtiene  $n_{NO_2} = 0.0381 \text{ mol}$  y  $n_{N_2O_4} = 0.0835 \text{ mol}$

Aplicando ahora  $PV = nRT$  para cualquiera de los gases se obtiene

$$V = 2.97 \text{ L}$$

4. Calcule el potencial normal de la reacción 3 (20 puntos)

**Solución:**

$$E^\circ = 0.956 \text{ V}$$

5- Supuesta para la reacción 5 una constante de velocidad de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál será la vida media del isómero *cis* en disolución? (20 puntos)

**Solución:**

La vida media,  $\tau$ , es la inversa de la constante de velocidad.

$$\tau = k^{-1} = 10^8 \text{ s}$$

NOTA: Se ha considerado también válida la respuesta “tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ ”, siempre que se haya expresado con suficiente claridad que el valor calculado corresponde a este concepto.

Para una cinética de primer orden:

$$t_{1/2} = \tau \times \ln 2 = k^{-1} \times \ln 2 = 6.93 \times 10^7 \text{ s}$$

**DATOS:**

$$M_{Pt} = 195,08$$

$$R = 0.082 \text{ L atmK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$



### Problema 3. La calidad del vinagre (100 puntos)

Autor: Susana Palmero Díaz. Universidad de Burgos

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/100ml en el vinagre de vino.

#### 1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma?

- ¿Cómo prepararía 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético?
- Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido?

#### DATOS:

Fórmula del ácido acético: CH<sub>3</sub>-COOH

Constante de disociación del ácido acético,  $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$ .

Peso molecular del ácido acético 60 g/mol.

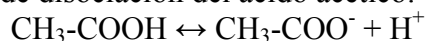
Densidad del ácido acético: 1,049 g/cm<sup>3</sup>.

Pureza del ácido acético comercial (glacial): 100%

#### 1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma? (30 puntos)

##### Solución:

Se plantea el equilibrio de disociación del ácido acético:



Inicial:  $c$                               0                      0

Equilibrio:  $c(1-\alpha)$                        $c\alpha$                        $c\alpha$

siendo  $c$  la concentración inicial del ácido y  $\alpha$  el grado de disociación.

Calcularemos la concentración del ácido a partir de la expresión de la constante de disociación del ácido acético:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = \frac{[c\alpha][c\alpha]}{c(1-\alpha)}$$

Para un pH=3, la concentración de protones  $[\text{H}^+]=10^{-3} = c\alpha$ .

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$K_a \times c - K_a \times 10^{-3} = 10^{-6}$$

de donde  $c = (10^{-6} + 1.78 \times 10^{-8}) / 1.78 \times 10^{-5} = 5.72 \times 10^{-2}$  mol/L. Luego la concentración inicial de ácido es  $5.72 \times 10^{-2}$  mol/L.

Multiplicando por el peso molecular del ácido acético (60 g/mol) obtenemos una concentración de 3.43 g/L. En 100 ml, 0.345 g/100ml, luego nuestro vinagre no cumple la norma.

2. ¿Cómo prepararía 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético? **(30 puntos)**

**Solución:**

Para obtener una concentración 0.0572 mol/L, necesitaríamos:

$$0.0572 \text{ mol/L} \times 60 \text{ g/mol} \times 0.1 \text{ L} = 0.34 \text{ g,}$$

para lo cual hemos despejado los gramos de la expresión de la molaridad.

El volumen necesario de ácido:  $V = \text{masa} / \text{densidad} = 0.34 \text{ g} / 1.049 \text{ g/ml} = 0.324 \text{ ml}$

Tomaríamos dicho volumen y lo llevaríamos a 100 ml con agua en un matraz aforado.

3. Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido? **(40 puntos)**

**Solución:**

En la valoración de acético con NaOH, como es una base fuerte, en el punto de equivalencia se cumple:

moles de ácido = moles de base,

o también,  $(\text{Volumen} \times \text{mol/L})_{\text{ácido}} = (\text{Volumen} \times \text{mol/L})_{\text{base}}$

En este caso conocemos el volumen de ácido, su concentración, y la concentración de la base. Despejando la incógnita,  $V_{\text{base}} = (0.0572 \text{ mol/L} \times 0.01 \text{ L}) / 0.01 \text{ mol/L} = 0.0572 \text{ L} = 57.2 \text{ ml}$  de NaOH.

**Problema 4. El sulfato de hierro (II) heptahidratado como materia prima para la obtención del alumbre de hierro (100 puntos)**

Autor: Ricardo Jesús Ruano. Universidad de Salamanca.

El **sulfato de hierro (II) heptahidratado**, también llamado vitriolo verde, es la materia prima para la obtención, en el laboratorio, de sales dobles como la denominada alumbre de hierro,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .



**Sulfato de hierro (II) heptahidratado**



**Cristales de alumbre**

---

**DATOS:**

$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = - 0,44 \text{ V}$ ;  $E^0 (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$ ;

$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

Masas atómicas: H=1,008; N=14,00; O=16,00; S=32,07; Fe=55,85.

Constante F=96485 C.mol<sup>-1</sup>; Constante R= 0,082 atm.L.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

---

**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. **(10 puntos)**

**Solución**

Reacción:  $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{d}) \rightleftharpoons \text{FeSO}_4(\text{d}) + \text{H}_2(\text{g})$

Reacción de reducción:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$   $E^0 = 0,0$

Reacción de oxidación:  $\text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}$   $E^0 = 0,44$

Reacción redox:  $2\text{H}^+ + \text{Fe}^0 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

Cálculo de  $\Delta G$ :

$\Delta G_{\text{redox}} = \Delta G_{\text{oxidacion}} + \Delta G_{\text{reducción}} = - 2 \times F \times (0 + 0,44) = - 0,88 F = - 84,91 \text{ kJ}$

$\Delta G$  es negativa, luego la reacción transcurre en el sentido de la oxidación del Fe.

**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 mm Hg, cuando reaccionan 10 g de hierro del 93% de pureza con la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico diluido. **(10 puntos)**

**Solución:**

El gas que se desprende en la obtención es el hidrógeno.

Masa atómica del hierro = 55,85 g/mol átomos

Moles de Fe en 10 g del 93 % =  $10 \text{ g} / 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (93/100) = 0,166$  moles de Fe

De acuerdo con la estequiometría, el número de moles de hidrógeno producido es igual al número de moles de Fe. Se producen: 0,166 moles de H<sub>2</sub>.

$V_{\text{H}_2} = 0,166 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (273+25) \text{ K} / (700 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1})$   
= 4,40 litros.

**c)** Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 95% y densidad 1,84 g/cm<sup>3</sup> que hay que tomar y como se debe proceder, para preparar la cantidad de ácido sulfúrico del 20% y densidad 1,15 g/cm<sup>3</sup> necesaria para reaccionar estequiométricamente con el hierro del apartado **b.** **(10 puntos)**

**Solución:**

De acuerdo con la estequiometría, como la reacción transcurre mol a mol, necesitamos: 0,166 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Masa molecular de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 32,07 + 4 · 16,00 + 2 · 1,008 = 98,09 g/mol

Masa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soluto = 0,166 mol x 98,09 g/mol = 16,28 g

Disponemos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 95 %

Gramos de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 95 % =  $16,28 \cdot 100/95 = 17,14$  g

Volumen de 17,14 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 95 % =  $17,14 \text{ g} / 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 9,3 \text{ cm}^3$

Necesitamos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 20 %

Gramos de disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 20 % =  $16,28 \cdot 100/20 = 81,4$  g

Gramos de H<sub>2</sub>O que hay que añadir:

$81,4 \text{ g} - 17,14 \text{ g} = 64,26$  gramos de H<sub>2</sub>O = 64,26 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O

Volumen H<sub>2</sub>O que hay que añadir a 9,3 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 95 % = 64,26 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O

Procedimiento:

Usando una probeta de 100 cm<sup>3</sup> medir el volumen de agua (aproximado).

Usando una probeta de 10 cm<sup>3</sup>, medir el volumen de 9,3 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 95 %.

Añadir lentamente el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre el agua en un erlenmeyer o en un vaso de precipitado de 250 cm<sup>3</sup> en el que se vaya a realizar la posterior reacción.

Homogeneizar la disolución.

d) Con el paso del tiempo, sino se toman las medidas adecuadas, la disolución de color verde, en contacto con el aire, se vuelve amarilla como consecuencia de la oxidación de Fe (II) a Fe (III). Justifique la viabilidad de este proceso. (10 puntos)

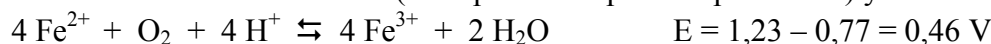
**Solución:**

Utilizando los potenciales de reducción de los pares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , podemos deducir la viabilidad del proceso de oxidación por el oxígeno disuelto en la disolución del  $\text{Fe}^{2+}$ :

Disoluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  en presencia de aire:



Igualando el intercambio electrónico (multiplicado la primera por cuatro) y sumando:



La variación de energía libre será:

$$\Delta G(\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2) = -n \times F \times E = -4 \times 96485 \times 0,46 = -177,53 \text{ KJ}$$

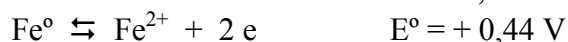
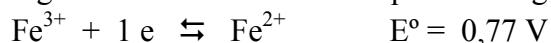
Variación de la energía libre negativa, luego la reacción es espontánea y el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ .

e) Si a la disolución amarilla se le añade un clavo de hierro, aún en presencia de aire, la disolución se vuelve otra vez verde. Justifique la viabilidad de este proceso de reducción. (10 puntos)

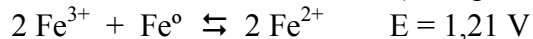
**Solución:**

Si la disolución se vuelve verde por la adición de un clavo de hierro es porque el  $\text{Fe}^{3+}$  (causante del color amarillo) se reduce a  $\text{Fe}^{2+}$  (causante del color verde). Y para que esto ocurra tiene que oxidarse el  $\text{Fe}^0$  (clavo de hierro) a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Por consiguiente las semirreacciones que tiene lugar serán:



Igualando el intercambio electrónico (multiplicado la primera por dos) y sumando



$$\Delta G(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^0) = -n \times F \times E = -2 \times 96493 \times 1,21 = -233,51 \text{ KJ}$$

La reacción transcurre en la dirección de reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Si comparamos los valores absolutos de la variación de energía libre de los dos procesos, tenemos:  $[\Delta G(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0)] > [\Delta G(\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2)]$ , lo que justifica la obtención de disoluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  en presencia de  $\text{Fe}^0$ , incluso en atmósfera de aire.

f) La eliminación lenta del disolvente conduce a la cristalización de la sal sulfato de hierro (II) heptahidratado. Calcule la masa teórica de sal hidratada que se podría obtener a partir de la cantidad de hierro del apartado b. (20 puntos)

**Solución:**

Moles de Fe en 10 g del 93 % = 0,166 moles de Fe

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, los moles de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  = 0,166 mol

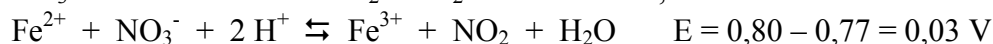
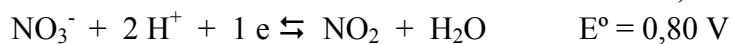
Masa molecular de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  =  $55,85 + 32,07 + 4 \cdot 16,00 + 14 \cdot 1,008 + 7 \cdot 16,00 = 278,03$  g

Masa teórica de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  =  $0,166 \text{ mol} \cdot 278,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 46,15$  g

2. En la obtención de alambre 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  $50 \text{ cm}^3$  de agua, se le añade una segunda disolución de sulfato amónico obteniéndose por cristalización el alambre de hierro.

a) Justifique la viabilidad de este proceso suponiendo que el producto de reducción del ácido nítrico es el dióxido de nitrógeno. (10 puntos)

**Solución:**



$$\Delta G = -n \times F \times E = -1 \times F \times 0,03 = -0,03 \times 96485 = -2,89 \text{ kJ}$$

$\Delta G$  es negativo, luego la reacción transcurre en el sentido de la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ .

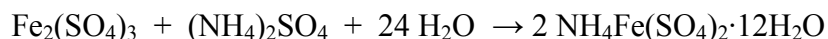
b) Escribir la reacción de obtención del alumbre de hierro a partir del sulfato de hierro (III) y de sulfato amónico. **(10 puntos)**

**Solución:**

El alumbre tiene un ión de  $\text{Fe}^{3+}$  y un ión  $\text{NH}_4^+$ , luego:



Multiplicando por dos y considerando que el compuesto sólido que se obtiene es dodecahidratado, la reacción completa ajustada a la obtención del producto sólido, será:



c) Si el rendimiento de la cristalización del producto final es del 75%, determina la masa de alumbre de hierro que se obtendría. **(10 puntos)**

**Solución:**

Los moles de alumbre son iguales a los moles de  $\text{Fe}^{2+}$  iniciales.

$$\text{Masa molecular del } \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 14,00 + 4 \cdot 1,008 + 55,85 + 2 \cdot 32,07 + 8 \cdot 16,00 + 24 \cdot 1,008 + 12 \cdot 16,00 = 482,21 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa teórica de alumbre} = 0,166 \text{ mol} \cdot 482,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 80,05 \text{ g teóricos}$$

$$\text{Masa obtenida de alumbre} = 80,05 \text{ g} \cdot 75 / 100 = 60,04 \text{ g}$$