



Profesor Responsable: José María Moratal Mascarell. 2019

Ejercicios Temas 7/8.- Grupo 15 (Nitrogenoideos)

1.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del nitrógeno en medio básico:

$E^{\circ}(V)$ medio básico:



- representa el correspondiente diagrama de Frost en medio básico
- indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación **ajustadas**,
- calcula el valor de $E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{N}_2)$ y de $E^{\circ}(\text{N}_2/\text{NH}_3)$ en medio básico,
- el cinc metálico reduce al HNO_3 a NH_4^+ ; escribe la reacción ajustada y calcula ΔG° .

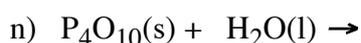
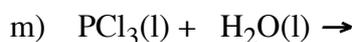
Datos: $E^{\circ}[\text{Zn}^{2+}(\text{ac})/\text{Zn}(\text{s})] = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+) = 0,8805 \text{ V}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.- Calcula la masa de azida de sodio y la de nitrato de potasio, que se necesitan para el airbag de cierto vehículo, de manera que al descomponerse la azida se originen 70 L de nitrógeno medidos a 298 K y 200 kPa de presión. (100 kPa \approx 1 atmósfera)

3.- a) Escribe la estructura de Lewis del óxido de dinitrógeno teniendo en cuenta las reglas de la carga formal y describe su geometría. b) Repite el ejercicio suponiendo que la distribución de átomos es la simétrica, es decir, el átomo central es oxígeno, NON. ¿Está preferida la estructura simétrica o la asimétrica del N_2O ? c) Escribe la estructura de Lewis del anión azida y del ácido hipofosforoso (H_3PO_2 , ácido monoprótico) y describe su geometría.

4.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

- magnesio con dinitrógeno
- amoníaco con un exceso de cloro
- calentar una disolución acuosa de nitrato de amonio
- sulfato de amonio con hidróxido de sodio
- amoníaco con ácido fosfórico
- descomposición de azida de plata
- tricloruro de arsénico con agua
- sulfuro de plata sólido con ácido nítrico para dar una disolución acuosa de ión plata, azufre elemental y monóxido de nitrógeno
- tricloruro de nitrógeno(l) con agua
- calentar una disolución acuosa de hidróxido de potasio a la que se le ha añadido tetrafósforo
- fosfuro de calcio con agua



5.- Identifica cada una de las siguientes sustancias teniendo en cuenta los datos que se indican, y escribe cada una de las reacciones, debidamente ajustada, que tienen lugar.

- i) Cuando una sustancia roja, **A**, se calienta en ausencia de aire, se vaporiza y se condensa de nuevo, se obtiene una sustancia cerosa amarillenta **B**.
- ii) **A** no reacciona con el aire a temperatura ambiente, pero **B** arde de manera espontánea para dar nubes de un sólido blanco **C**.
- iii) **C** se disuelve exotérmicamente en el agua originando una disolución de un ácido triprótico **D**.
- iv) **B** reacciona con una cantidad limitada de cloro para dar un líquido fumante incoloro **E**, el cual reacciona con más cloro para dar un sólido blanco **F**.
- v) Cuando **F** reacciona con agua se obtiene el ácido **D** y ácido clorhídrico.
- vi) Cuando a **E** se le adiciona agua, se origina un ácido diprótico **G** y ácido clorhídrico.

6.- En la 1ª etapa de la síntesis industrial del ácido nítrico a partir de amoníaco (*proceso Ostwald*) tiene lugar la conversión del amoníaco en óxido de nitrógeno(II). En la industria química el proceso se realiza a ~ 850 °C y ~ 5 atmósferas de presión, en presencia de un catalizador (malla de Pt).

Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -242$, $\text{NH}_3(\text{g}) = -46$, $\text{NO}(\text{g}) = +90$;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 189$, $\text{NH}_3(\text{g}) = 193$, $\text{NO}(\text{g}) = 211$, $\text{O}_2(\text{g}) = 205$.

a) Escribe la reacción ajustada correspondiente a la 1ª etapa del *proceso Ostwald* y calcula ΔH_r° , ΔS_r° y ΔG_r° para dicha reacción a 25 °C (*considera que el H₂O se encuentra en fase vapor*).

b) realiza un análisis termoquímico de cuáles son las condiciones de P y T más adecuadas para la conversión del amoníaco en óxido de nitrógeno(II) y **después** compara tus predicciones con las condiciones usadas en la industria química justificando las diferencias.

7.- Responde razonadamente a las cuestiones que se indican referidas a la síntesis del ácido hipofosforoso, H_3PO_2 , teniendo en cuenta los siguientes datos y notas:

Datos: Potenciales redox en *medio básico*: $E^\circ(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{P}_4) = -2,05 \text{ V}$; $E^\circ(\text{P}_4/\text{PH}_3) = -0,89 \text{ V}$.

Notas: 1) al calentar una disolución acuosa de ácido hipofosforoso éste se oxida (y se dismuta);

2) el ácido hipofosforoso es soluble en agua, alcohol y éter etílico.

a) Escribe las semirreacciones y la reacción global ajustada que tiene lugar cuando se hace reaccionar P_4 con una disolución acuosa de hidróxido de potasio en caliente.

b) A partir de la disolución acuosa obtenida en el apartado anterior, explica como obtendrías el sólido cristalino ácido hipofosforoso.

Ejercicios adicionales

8.- En la 2ª etapa de la síntesis industrial del ácido nítrico (*proceso Ostwald*) tiene lugar la conversión del óxido de nitrógeno(II) en dióxido de nitrógeno.

Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{NO}(\text{g}) = +90$; $\text{NO}_2(\text{g}) = +33$;

$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{NO}(\text{g}) = 211$; $\text{NO}_2(\text{g}) = 240$; $\text{O}_2(\text{g}) = 205$.

a) Escribe la correspondiente reacción ajustada, calcula ΔH_r° , ΔS_r° y ΔG_r° para dicha reacción y determina la temperatura a partir de la cual la reacción **no será** espontánea.

b) Realiza un análisis detallado de cuáles son las condiciones más adecuadas de P y T para la citada conversión.

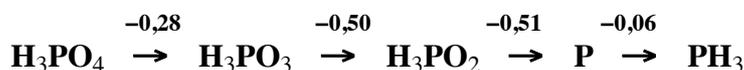
9.- La fosfina, PH_3 , reacciona con amoníaco líquido para dar $\text{NH}_4^+\text{PH}_2^-$. ¿Qué nos indica acerca de la fuerza ácido-base relativa de estos dos hidruros del grupo 15?

10.- Los potenciales de la mayor parte de las semirreacciones redox del nitrógeno no se pueden medir directamente. En vez de ello, los valores de E° se obtienen a partir de los valores de energía libre ΔG° . Calcula el potencial estándar en medio básico $E^\circ[\text{N}_2(\text{g})/\text{NH}_3(\text{ac})]$ a partir de ΔG_f° .

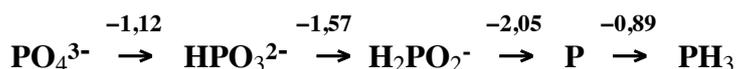
Datos.- $\Delta G_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{NH}_3(\text{ac}) = -26,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237$; $\text{OH}^-(\text{ac}) = -157$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

11.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del fósforo en medio ácido y en medio básico:

pH = 0



pH = 14



- Representa el diagrama de Frost en medio ácido y en medio básico.
- Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en **medio ácido** y escribe, en cada caso, la correspondiente reacción de dismutación ajustada.
- Determina el potencial redox $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PH}_3)$ en medio ácido.
- Determina el valor de $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ en medio básico (pH = 14).
- Explica que especies serán estables y cuáles inestables en presencia de oxígeno en medio básico. Dato: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

12.- Cuando en medio ácido se trata 1 mol de H_3PO_2 con un exceso de I_2 se reduce sólo 1 mol de I_2 ; si a continuación se alcaliniza el medio se reduce un segundo mol de I_2 . Explica razonadamente lo que ocurre en cada caso escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas.

13.- Determina el orden de enlace en el monóxido de nitrógeno y en las especies NO^+ , NO^- . ¿Son diamagnéticas o paramagnéticas?

14.- Cuando se disuelve amoníaco en agua, la disolución resultante se describía, hace algún tiempo, como “*hidróxido amónico*”. Comenta lo inapropiado de esta terminología.

15.- a) Explica por qué el dinitrógeno es muy estable; b) sin embargo, ¿por qué no se produce siempre dinitrógeno en las reacciones redox en las que participan compuestos nitrogenados?

16.- Se dispone de sendas disoluciones acuosas de dihidrogenofosfato de sodio y monohidrogenofosfato de sodio. Razona si cada una de estas disoluciones es ácida/básica/neutra escribiendo los equilibrios correspondientes.

Datos.- Valores de pK_a del ácido fosfórico: $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,34$.