



<https://www.uv.es/moratal/>

Facultat
de Química

Ejercicios Temas 7-8: Grupo 15_N, P

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

$E^{\circ}(\text{V}) \text{ pH} = 14$



a) representa el correspondiente diagrama de Frost en medio básico

b) indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación ajustadas

c) 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

d) el cinc metálico reduce al ácido nítrico a ión amonio; escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔG° .

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

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

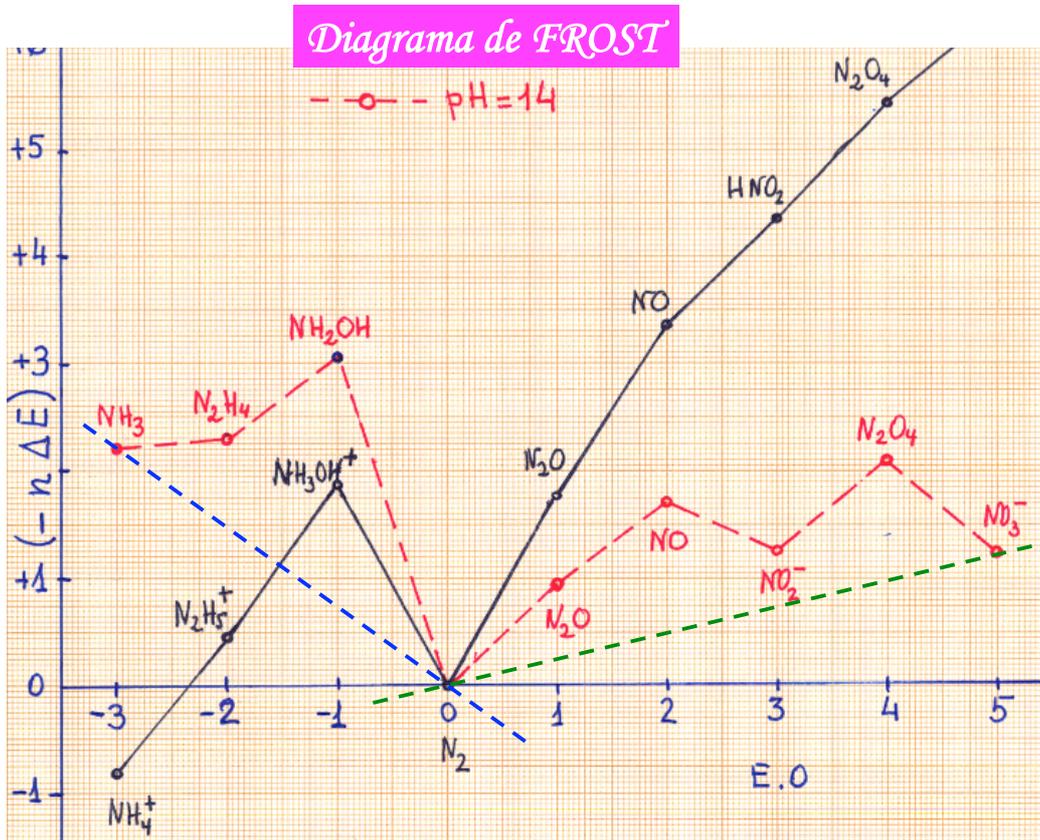
E° (V) pH = 14



a) representa el correspondiente diagrama de Frost en medio básico

Medio básico pH = 14					
Par	e.o.	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^{\circ}$	y	x
$\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH}$	$0 \rightarrow -1$	-3,04	$-1 \cdot (-3,04) = +3,04$	+3,04	-1
$\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4$	$-1 \rightarrow -2$	0,73	$-1 \cdot (0,73) = -0,73$	$3,04 + (-0,73) = +2,31$	-2
$\text{N}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$	$-2 \rightarrow -3$	0,1	$-1 \cdot (0,1) = -0,1$	+2,21	-3
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$	$0 \rightarrow 1$	-0,94	$-1 \cdot (-0,94) = +0,94$	+0,94	+1
$\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$	$1 \rightarrow 2$	-0,76	$-1 \cdot (-0,76) = +0,76$	+1,70	+2
NO/NO_2^-	$2 \rightarrow 3$	+0,46	$-1 \cdot (0,46) = -0,46$	+1,24	+3
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}_4$	$3 \rightarrow 4$	-0,867	$-1 \cdot (-0,867) = +0,867$	+2,107	+4
$\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_3^-$	$4 \rightarrow 5$	+0,86	$-1 \cdot (0,86) = -0,86$	1,247	+5

3



4

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

$E^{\circ}(\text{V})$ pH = 14



b) indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación ajustadas

• **Solución:**

▪ medio básico

– deberían dismutarse las especies N_2O_4 , NO_2^- , NO , $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ y NO_3^-

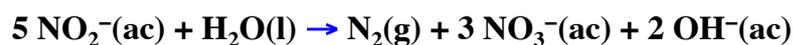
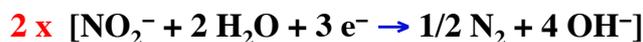
– deberían dismutarse las especies NH_2OH y $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$ y NH_3

▪ i) N_2O_4

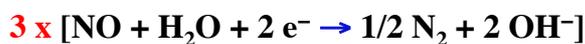


5

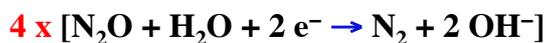
▪ ii) NO_2^-



▪ iii) NO



▪ iv) N_2O

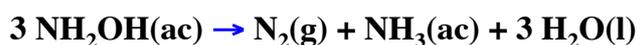


6

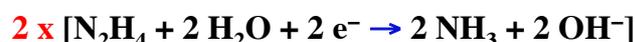
Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

b) indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y escribe las correspondientes reacciones de dismutación ajustadas

- v) NH_2OH



- vi) N_2H_4



7

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

c) 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

d) el cinc metálico reduce al ácido nítrico a ión amonio; escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔG°

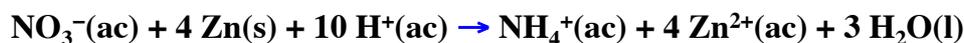
Datos: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+) = 0,8805$; $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

- c) solución:

$$- \text{¿}E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2)? \quad \Delta y = 1,247 - 0 \quad // \quad \Delta x = 5 - 0 \rightarrow E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2) = \Delta y / \Delta x = + 0,249 \text{ V}$$

$$- \text{¿}E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3)? \quad \Delta y = 2,21 - 0 \quad // \quad \Delta x = -3 - 0 \rightarrow E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3) = 2,21 / (-3) = - 0,737 \text{ V}$$

- d) solución:



$$- \Delta G^\circ = - n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^\circ \quad ; \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,8805 - (- 0,76) = 1,6405 \text{ V}$$

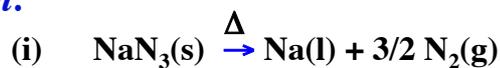
$$- \Delta G^\circ = - 8 \cdot 96485 \cdot 1,6405 = - 1266269,14 \text{ J} \cong - 1266,269 \text{ kJ}$$

8

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

2.- Calcula la masa de azida de sodio y la de nitrato potásico, 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)

• **Solución:**



▪ 1) Razonamiento estequiométrico:

– por cada mol de azida se obtienen:

» por reacción principal i) \rightarrow 1,5 moles de N_2 ,

» por reacción secundaria ii) \rightarrow 0,1 moles de N_2

– **Conclusión:** por cada mol de azida se obtienen 1,6 moles de N_2

▪ 2) moles de N_2 que se han de generar:

– $n = PV/RT$; $n = 2 \cdot 70 / 0,082 \cdot 298 = 5,729$ moles N_2

▪ 3) moles necesarios $\text{NaN}_3 = 5,729 \cdot 1/1,6 = 3,581$ moles azida de sodio

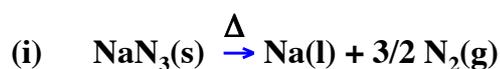
– $M_r(\text{NaN}_3) = 65 \rightarrow$ gramos necesarios de $\text{NaN}_3 = 3,581 \cdot 65 = 232,75$ g

9

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

2.- Calcula la masa de azida de sodio y la de nitrato potásico, 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)

• **Solución:**



▪ 4) moles necesarios $\text{KNO}_3 = (1/5)$ moles $\text{Na}(l)$

– moles $\text{Na}(l) =$ moles de azida de sodio = 3,581

– moles necesarios $\text{KNO}_3 = (1/5) \cdot 3,581 = 0,7162$ moles

– $M_r(\text{KNO}_3) = 101,1$

– g de $\text{KNO}_3 = 0,7162 \cdot 101,1 = 72,408$ g

– gramos necesarios de $\text{KNO}_3 = 72,408$ g

10

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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.

• Solución:

▪ a) N_2O : red enlaces σ : O-N-N

– $n_{ev} = 2 \cdot 5 + 6 = 16$;

– $n_{e\sigma} = 2 \cdot 2 = 4$

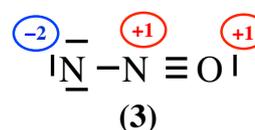
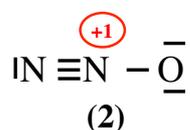
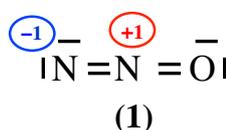
– completar octetos at. terminales:

» $n_{eot} = 2 \cdot 6 = 12$

– electrones para átomo central:

» $n_{eatc} = 16 - (12 + 4) = 0$

– CF's y su reducción:



– la 3ª no contribuye → geometría lineal

11

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

3.- 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 ?

• Solución:

▪ b) N_2O : supuesto N-O-N

– $n_{ev} = 2 \cdot 5 + 6 = 16$;

– $n_{e\sigma} = 2 \cdot 2 = 4$

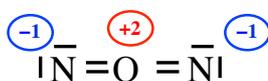
– completar octetos at. terminales:

» $n_{eot} = 2 \cdot 6 = 12$

– electrones para átomo central:

» $n_{eatc} = 16 - (12 + 4) = 0$

– CF's y su reducción:



– las 3 formas son muy desfavorables

12

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

3.- c) Escribe la estructura de Lewis del anión azida y del ácido hipofosforoso (H_3PO_2 , ácido monoprótico), y describe su geometría.

• **Solución:**

▪ c1) N_3^- : red enlaces σ : N-N-N

– $n_{ev} = 3 \cdot 5 + 1 = 16$;

– $n_{e\sigma} = 2 \cdot 2 = 4$

– completar octetos at. terminales:

» $n_{eot} = 2 \cdot 6 = 12$

– electrones para átomo central:

» $n_{eatc} = 16 - (12 + 4) = 0$

– CF's y su reducción:



– contribuye más la 1ª; la 2ª y 3ª menor contribución → geometría lineal

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

3.- c) Escribe la estructura de Lewis del anión azida y del ácido hipofosforoso (H_3PO_2 , ácido monoprótico), y describe su geometría.

• **Solución:**

▪ c2) H_3PO_2

– $n_{ev} = 3 + 5 + 2 \cdot 6 = 20$;

– $n_{e\sigma} = 2 \cdot 5 = 10$

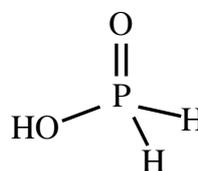
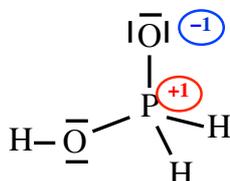
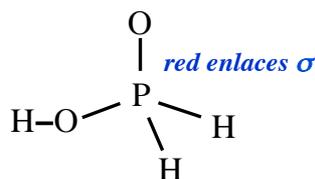
– completar octetos at. terminales:

» $n_{eot} = 6 + 4 = 10$

– electrones para átomo central:

» $n_{eatc} = 20 - (10 + 10) = 0$

– CF's y su reducción:

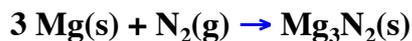


**Tetraédrica
distorsionada**

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

a) magnesio con dinitrógeno



b) amoníaco con un exceso de cloro



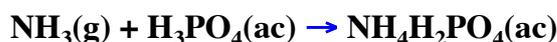
c) calentar una disolución acuosa de nitrato de amonio



d) sulfato de amonio con hidróxido de sodio



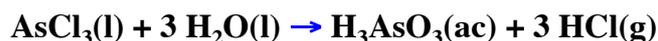
e) amoníaco con ácido fosfórico



f) descomposición de azida de plata



g) tricloruro de arsénico con agua



15

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

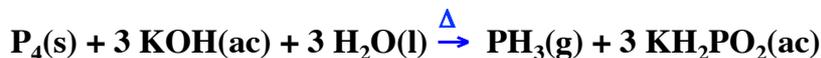
h) sulfuro de plata sólido con ácido nítrico para dar una disolución acuosa de ión plata, azufre elemental y monóxido de nitrógeno



i) tricloruro de nitrógeno(l) con agua



j) calentar una disolución acuosa de hidróxido de potasio a la que se añade tetrafósforo



k) fosfuro de calcio con agua



l) $2 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l}) \xrightarrow{\Delta}$



m) $\text{PCl}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



n) $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$



16

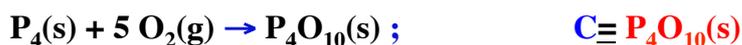
Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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



ii) A no reacciona con O₂ a TPAE, pero B es pirofórico

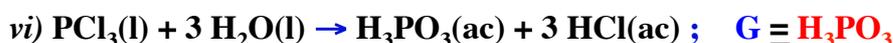


17

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

5.- Identifica cada una de las siguientes sustancias y escribe cada una de las reacciones ajustada ...

- 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



18

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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 $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ y ~ 5 atmósferas de presión, en presencia de un catalizador (malla de Pt).

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 H_2O 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.

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

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

• Solución:



– $\Delta H_r^\circ = 4 \cdot 90 + 6 \cdot (-242) - [4 \cdot (-46)] = -908 \text{ kJ}$

– $\Delta S_r^\circ = 4 \cdot 211 + 6 \cdot 189 - (4 \cdot 193 + 5 \cdot 205) = 181 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

– $\Delta G^\circ = -908 - 298 \cdot 0,181 = -961,94 \text{ kJ}$

– reacción espontánea a cualquier temperatura

» ya que ambos términos, entálpico y entrópico, son favorables

19

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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 $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ y ~ 5 atmósferas de presión, en presencia de un catalizador (malla de Pt).....

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.

• Solución:



– i) predicción termoquímica \rightarrow T y P bajas

» por ser exotérmico el rendimiento del proceso será mayor a baja temperatura,

» y como el n° de moles gaseosos aumenta el rendimiento mejora a baja presión

– ii) de hecho la industria trabaja a baja presión, pero utiliza temperatura alta ¿por qué?

» porque el proceso presenta restricciones cinéticas y se requiere el uso de catalizador (malla de Pt) que es quien impone la temperatura de trabajo (para que sea eficiente)

20

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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: $E^\circ(H_2PO_2^-/P_4) = -2,05 V$; $E^\circ(P_4/PH_3) = -0,89 V$.

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

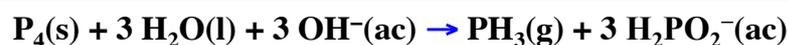
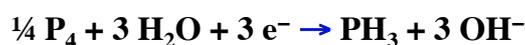
2) el ácido hipofosforoso es soluble en agua, alcohol y éter etílico.

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.

• Solución:

- a) de acuerdo con los potenciales redox el P_4 dismutará $\rightarrow PH_3$ y $H_2PO_2^-$



21

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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: $E^\circ(H_2PO_2^-/P_4) = -2,05 V$; $E^\circ(P_4/PH_3) = -0,89 V$.

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.

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

• Solución:

- b)
 - 1) acidifico con ácido mineral, HCl
 - 2) como no puedo concentrar calentando ya que el H_3PO_2 se oxida y se dismuta
 - » extracción en continuo con éter del H_3PO_2
 - » H_3PO_2 en la fase éter
 - 3) separo fase acuosa
 - 4) evaporo el éter en corriente de aire \rightarrow cristales H_3PO_2

22



Ejercicios adicionales

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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.

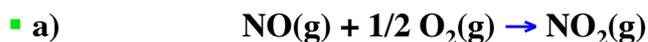
Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{NO}(\text{g}) = +90$; $\text{NO}_2(\text{g}) = +33$

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

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.

• Solución:



$$-\Delta H_r^\circ = 33 - 90 = -57 \text{ kJ}$$

$$-\Delta S_r^\circ = 240 - (211 + 1/2 \cdot 205) = -73,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$-\Delta G^\circ = -57 - 298 \cdot (-0,0735) = -35,1 \text{ kJ}$$

– el factor entrópico será tanto más desfavorable cuanto mayor sea T

$$\gg T > \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = -57 / -0,0735 = 775,5 \text{ K}$$

» para T > 502,5 °C no será espontánea

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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.

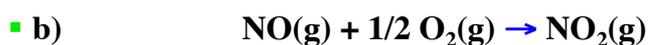
Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{NO}(\text{g}) = +90$; $\text{NO}_2(\text{g}) = +33$

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

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.

• Solución:



– proceso exotérmico y con disminución del n° de moles gaseosos \rightarrow se favorecerá a baja T y alta P

– predicción termoquímica \rightarrow T↓ y P↑

– (Nota: de hecho la industria enfría la mezcla gaseosa a 130°C y trabaja a presión en la cámara de oxidación)

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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?

• Solución:

▪ como al disolver la fosfina en $\text{NH}_3(\text{l})$, el amoníaco actúa como aceptor de protón, podemos decir que el NH_3 es una base más fuerte que PH_3

▪ o también,

– como la fosfina actúa como dador de protón será una base más débil que el NH_3



Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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_r° .

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

• Solución:



$$- \Delta G_r^\circ = -26,5 + 3 \cdot (-157) - 3 \cdot (-237) = +213,5 \text{ kJ}$$

$$- \Delta G_r^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ \quad ; \quad 213,5 \cdot 10^3 = -3 \cdot 96485 \cdot \Delta E^\circ$$

$$- \Delta E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3) = -213,5 \cdot 10^3 / 3 \cdot 96485 = -0,738 \text{ V}$$

27

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

$E^\circ(\text{V})$ pH = 0



$E^\circ(\text{V})$ pH = 14



a) Representa el diagrama de Frost en medio ácido y en medio básico.

b) Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en medio ácido y escribe, en cada caso, la correspondiente reacción de dismutación ajustada.

c) Determina el potencial redox $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PH}_3)$ en medio ácido.

d) Determina el valor de $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ en medio básico (pH = 14).

e) Explica que especies serán estables y cuáles inestables en presencia de oxígeno en medio básico.

Dato: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

28

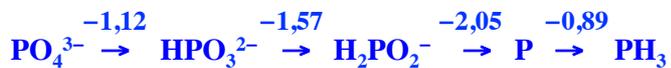
Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

E°(V) pH = 0



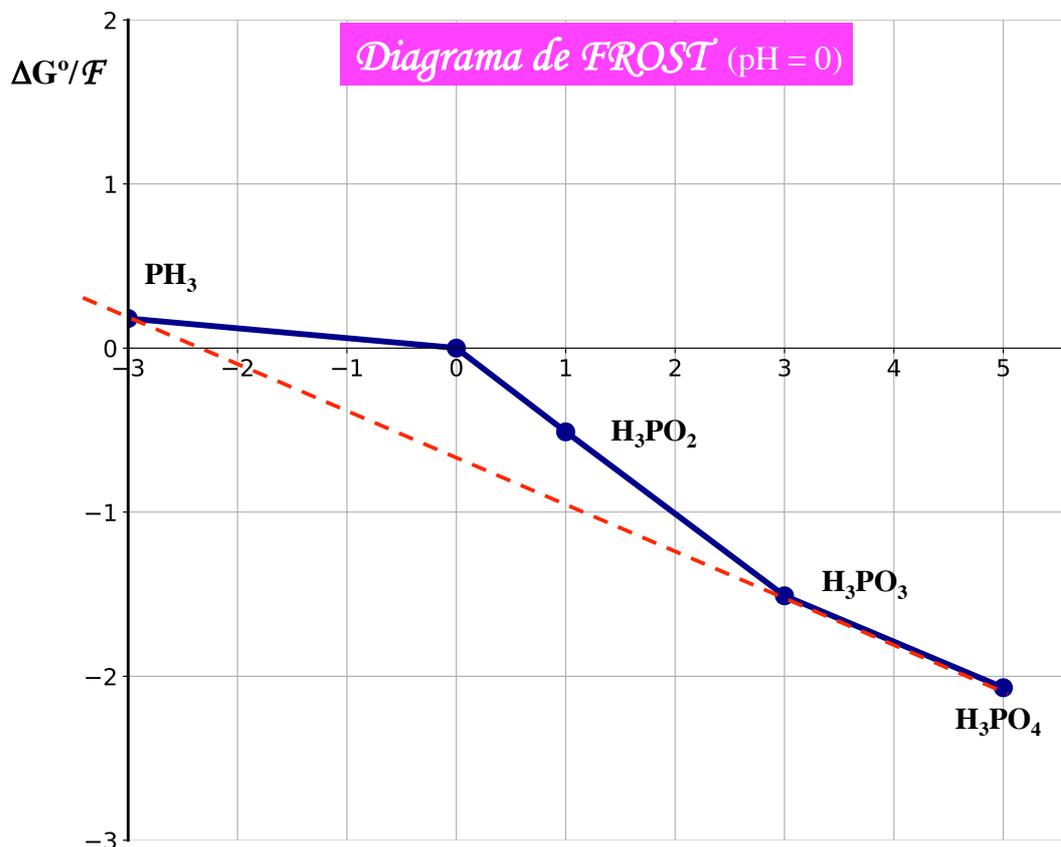
E°(V) pH = 14



a1) Representa el diagrama de Frost en medio ácido y ...

Medio ácido		pH = 0			
Par	e.o.	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
P/PH ₃	0 → -3	-0,06	$-3 \cdot (-0,06) = +0,18$	+0,18	-3
P/H ₃ PO ₂	0 → +1	0,51	$-1 \cdot 0,51 = -0,51$	-0,51	+1
H ₃ PO ₂ /H ₃ PO ₃	+1 → +3	0,50	$-2 \cdot 0,50 = -1,0$	-1,51	+3
H ₃ PO ₃ /H ₃ PO ₄	+3 → +5	0,28	$-2 \cdot 0,28 = -0,56$	-2,07	+5

29



30

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

E°(V) pH = 0



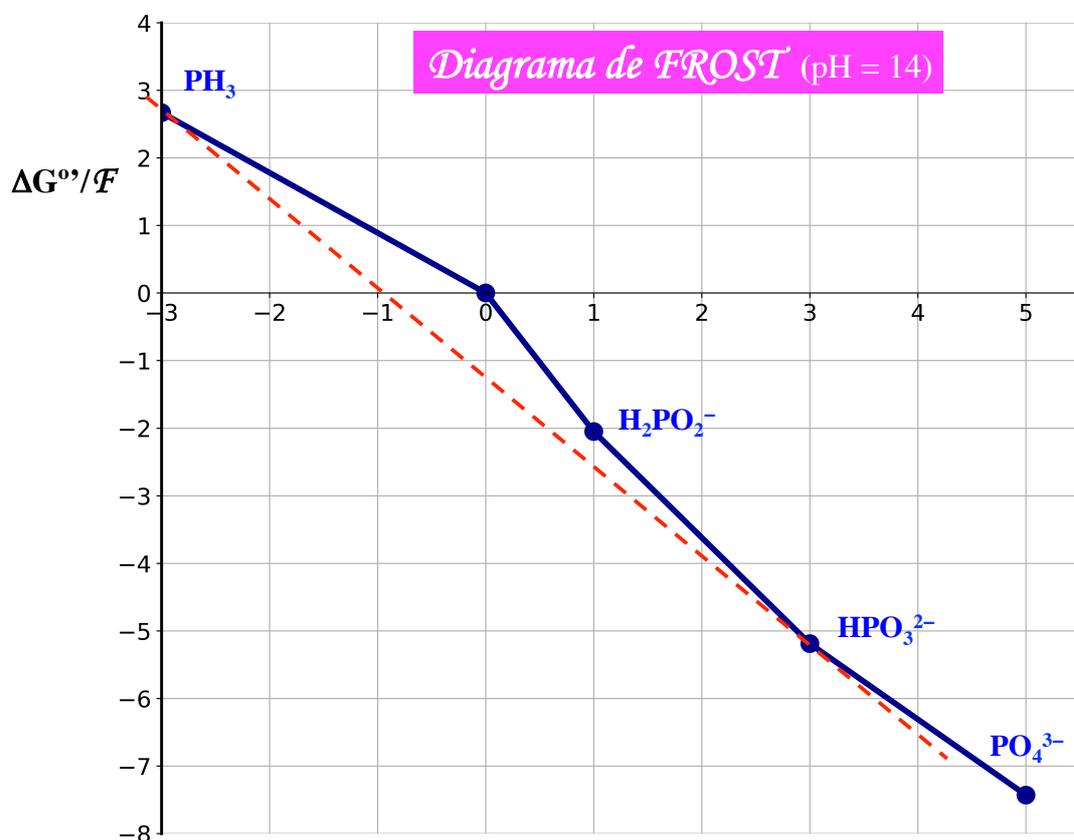
E°(V) pH = 14



a2) Representa el diagrama de Frost en medio básico.

Medio básico pH = 14					
Par	e.o.	ΔE°	$-n \cdot \Delta E^\circ$	y	x
P/PH ₃	0 → -3	-0,89	$-3 \cdot (-0,89) = +2,67$	+2,67	-3
P/H ₂ PO ₂ ⁻	0 → +1	2,05	$-1 \cdot 2,05 = -2,05$	-2,05	+1
H ₂ PO ₂ ⁻ / HPO ₃ ²⁻	+1 → +3	1,57	$-2 \cdot 1,57 = -3,14$	-5,19	+3
HPO ₃ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	+3 → +5	1,12	$-2 \cdot 1,12 = -2,24$	-7,43	+5

31

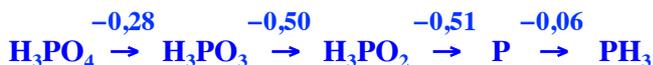


32

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

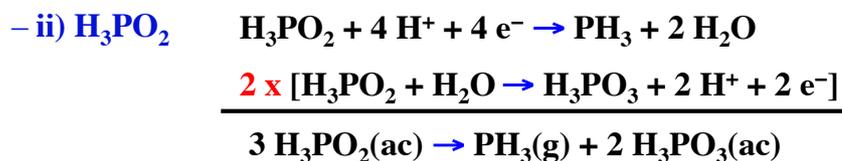
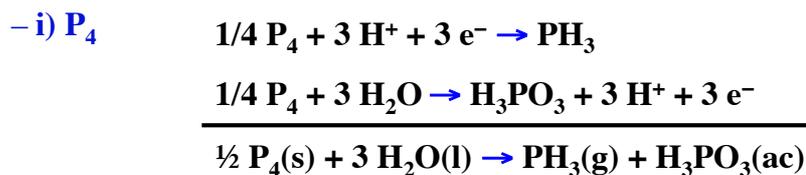
E°(V) pH = 0



b) Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en medio ácido y escribe, en cada caso, la correspondiente reacción de dismutación ajustada

• **Solución:**

- b) medio ácido dismutan P_4 y $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{PH}_3$ y H_3PO_3



33

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

E°(V) pH = 0



E°(V) pH = 14



c) Determina el potencial redox $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PH}_3)$ en medio ácido.

d) Determina el valor de $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ en medio básico ($\text{pH} = 14$). Dato: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

• **Solución:**

- c) ¿ $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PH}_3)$?

$$- E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{PH}_3) = \Delta y / \Delta x = (-1,51 - 0,18) / [3 - (-3)] = -0,282 \text{ V}$$

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

$$- E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 + (0,05916/4) \log [\text{H}^+]^4 = 1,23 + 0,05916 (-14) = +0,402 \text{ V}$$

34

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

E°(V) pH = 0



E°'(V) pH = 14



e) Explica que especies serán estables y cuáles inestables en presencia de oxígeno en medio básico.

• **Solución:**

- e) en medio básico todos los potenciales de las especies de fósforo son menores que $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,402 \text{ V}$,
 - por lo tanto, el oxígeno atmosférico podría oxidar a todas las especies del fósforo a fosfato

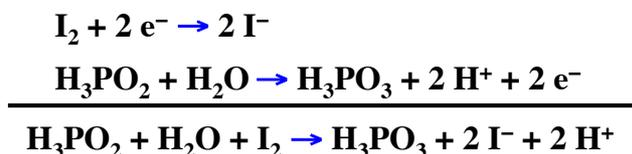
35

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

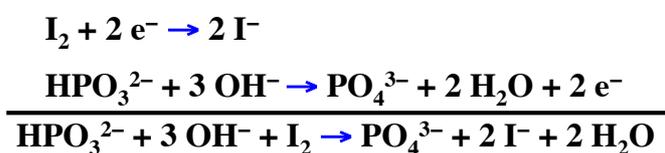
12.- Cuando en medio ácido se trata 1 mol de H_3PO_2 con un exceso de I_2 se reduce sólo 1 mol de I_2 ; si a continuación se alcaliniza el medio se reduce un segundo mol de I_2 . Explica razonadamente lo que ocurre en cada caso escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas.

• **Solución:**

- i) como se reduce sólo 1 mol de I_2 : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$
 - la reducción de 1 mol de I_2 , implica una reacción con transferencia de 2e^-
 - por lo que el mol de reductor H_3PO_2 sufre oxidación a P^{III}



- ii) al alcalinizar, de nuevo se reduce sólo 1 mol de I_2 : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$
 - por lo tanto el mol de P^{III} se oxida a P^{V}

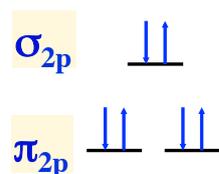
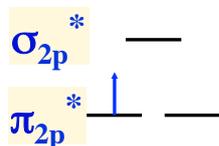


36

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

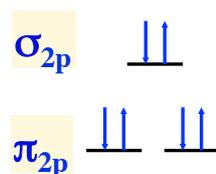
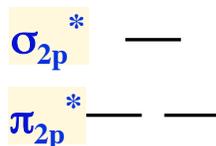
13.- Determina el orden de enlace en el monóxido de nitrógeno y en las especies NO^+ , NO^- . ¿Son diamagnéticas o paramagnéticas?

• **Solución:**



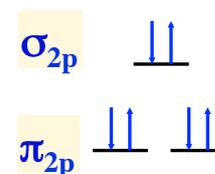
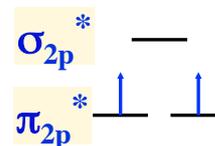
OM's NO

- OE = 2,5
- paramagnética



OM's NO^+

- OE = 3
- diamagnética



OM's NO^-

- OE = 2
- paramagnética

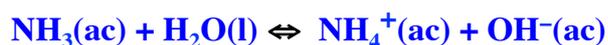
37

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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

• **Solución:**

- No hay ningún indicio de la existencia del hipotético hidróxido amónico, NH_4OH . No es un compuesto real aislable
- las disoluciones acuosas de amoníaco contienen las siguientes especies en equilibrio



38

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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?

• **Solución:**

- a) el triple enlace $N \equiv N \rightarrow$ muy fuerte
 - cualquier reacción donde se produzca N_2 tendrá una elevada contribución entálpica favorable
 - además, al formarse un gas, también contribuirá favorablemente al cambio de entropía
- b) aunque el N_2 suele ser el producto preferido termoquímicamente
 - los factores cinéticos pueden hacer que la reacción transcurra hacia la formación de otros productos a pesar de que la ΔG sea menos favorable

39

Ejercicios Temas 7-8 : Grupo 15_N, P

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: $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,34$.

• **Solución:**

- i) $PO_4^{3-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + OH^-(ac)$ $pK_{b1} = 14 - 12,34 = 1,66$
- ii) $HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + OH^-(ac)$ $pK_{b2} = 14 - 7,21 = 6,79$
- iii) $H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3PO_4(ac) + OH^-(ac)$ $pK_{b3} = 14 - 2,15 = 11,85$

- a) la disolución de $H_2PO_4^-(ac)$ será ácida ya que $K_{a2} > K_{b3}$
- a) la disolución de $HPO_4^{2-}(ac)$ será básica ya que $K_{b2} > K_{a3}$

40