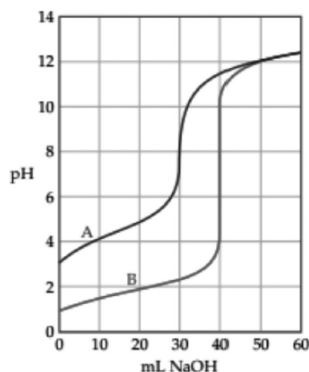


SERIE 1

Responda a las cuestiones 1, 2, 3. A continuación, elija UNA cuestión entre la 4 y la 5 y UNA cuestión entre la 6 y la 7 y conteste las dos que haya escogido.

Cada cuestión vale 2 puntos.

1. La figura muestra las curvas obtenidas en la valoración del ácido acético (también llamado ácido etanoico), curva A, y del ácido clorhídrico, curva B, con hidróxido de sodio (NaOH).



- Escrebe las reacciones de valoración de los dos ácidos. Indica razonadamente si el pH en el punto de equivalencia de cada una de las dos valoraciones es ácido, neutro o básico. (1 punto)
- Indica el material y los reactivos que utilizarías en el laboratorio para valorar 25,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida con una disolución de hidróxido de sodio 0,080 M. Explica el procedimiento experimental que seguiría. (1 punto)

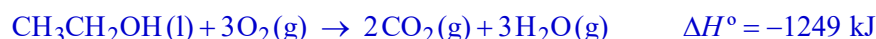
2. Las lámparas de descarga contienen un gas, como por ejemplo el Na(g), que se excita mediante la energía suministrada por una descarga eléctrica. Posteriormente, cuando el gas vuelve a su estado fundamental, se produce la emisión de luz.

Las farolas de vapor de sodio, utilizadas habitualmente para la iluminación pública porque son muy eficientes, son un tipo de lámparas de descarga que emiten una luz amarilla brillante con una longitud de onda de 589 nm.

- Calcula la frecuencia y la energía de esta radiación electromagnética. (1 punto)
- Las farolas de vapor de sodio tienen una vida limitada, ya que, en determinados momentos, la descarga eléctrica suministrada a la farola puede producir una energía muy alta y superior a la primera energía de ionización del sodio. Define el término *primera energía de ionización* de un elemento y escribe la configuración electrónica del sodio antes y después de esta descarga eléctrica de alta energía. Explica razonadamente, a partir del modelo atómico de cargas eléctricas, si la segunda energía de ionización del sodio será más grande o más pequeña que la primera energía de ionización. (1 punto)

Datos: número atómico del sodio: $Z(\text{Na}) = 11$; constante de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

3. En un instituto utilizan un fogón de alcohol para calentar los 300 cm³ de agua que contiene un vaso de precipitados, en condiciones estándar y a una temperatura de 15 °C. Cuando el tipo de alcohol que se quema en el fogón es etanol, se produce la reacción de combustión siguiente:



- Calcula el calor desprendido cuando se han consumido 1,38 g de etanol y determina la temperatura final que alcanzará el agua. Considera que el calor absorbido por el ambiente y por el vaso de precipitados es despreciable. (1 punto)
- Calcula la entalpía del enlace $\text{O}=\text{O}$. (1 punto)

Datos: masa molar del etanol = $46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; calor específico del agua = $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$; densidad del agua = $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; entalpías de enlace:

Enlace	C – C	C – O	C – H	O – H	C = O
Entalpía de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en condiciones estándar y a 298 K	348	360	412	463	797

4. El cobalto es un metal indispensable para mejorar el rendimiento de los automóviles eléctricos y también se utiliza para que las baterías de teléfonos móviles duren más. Mediante la electrolisis de una disolución de yoduro de cobalto(II) (CoI_2) se puede obtener cobalto metálico y yodo (I_2).

- Haz un dibujo esquemático de este proceso electrolítico, e indica el nombre y la polaridad de los electrodos. Escribe la semirreacción que tiene lugar en el electrodo de polaridad positiva. (1 punto)
- Calcula la masa de cobalto que se obtiene en uno de los electrodos cuando se hace pasar una corriente de 1,8 A a través de una disolución de yoduro de cobalto(II) durante 90 minutos. (1 punto)

Datos: masa atómica relativa: Co = 59,0; constante de Faraday: $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

5. El fósgeno (COCl_2) es una sustancia empleada en la fabricación de polímeros como los policarbonatos o los poliuretanos. Este compuesto se puede disociar según la ecuación siguiente:



Se introduce una cantidad determinada de fósgeno en un recipiente y se calienta hasta que llega a 523 K. Una vez se alcanza el equilibrio, la presión total en el recipiente es de 2,00 bar y la presión parcial del monóxido de carbono, igual que la del cloro, es de 0,017 bar.

- Calcula la constante de equilibrio en presiones de la reacción de disociación del fósgeno a 523 K. Indica si la constante de equilibrio en concentraciones y la constante de equilibrio en presiones de esta reacción tienen el mismo valor a 523 K y justifica la respuesta. (1 punto)
- Manteniendo siempre la temperatura a 523 K, ¿cómo se puede ver afectada la disociación del fósgeno si, cuando se ha alcanzado el equilibrio, se provoca una disminución del volumen del recipiente? ¿Y si se añade un catalizador? ¿Se modificará en alguno de los dos casos la constante de equilibrio en presiones? Justifica las respuestas. (1 punto)

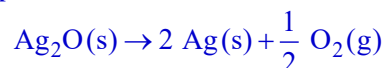
Datos: constante de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; velocidad de la luz en el vacío: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; número atómico del helio: $Z(\text{He}) = 2$

6. La azurita es un mineral que contiene, entre otras sustancias, hidróxido de cobre(II). Se utiliza mucho en joyería porque es de un color azul intenso muy característico.

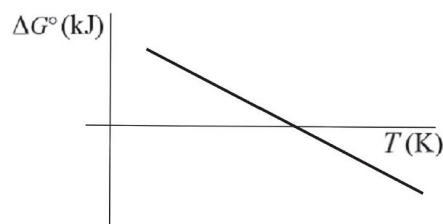
- ¿Qué masa de hidróxido de cobre(II) se podrá disolver si una pieza de joyería que contiene azurita cae en un recipiente que contiene 1,0 L de agua acidulada con un pH de 6,0? Expresa el resultado en mg. (1 punto)
- La solubilidad del hidróxido de cobre(II) en agua destilada, ¿es más alta o más baja que en una disolución acuosa de CuCl_2 ? La formación de complejos de cobre(II), añadiendo por ejemplo NH_3 , ¿aumenta o disminuye la solubilidad del hidróxido de cobre(II)? Justifica las respuestas. (1 punto)

Datos: masas atómicas relativas: H = 1,0; O = 16,0; Cu = 65,5;
constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre(II) a 25 °C: $K_{\text{ps}} = 2,20 \cdot 10^{-20}$;
constante de ionización del agua a 25 °C: $K_{\text{w}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$

7. La actividad antimicrobiana de la plata ha sido demostrada *in vitro* incluso contra bacterias multirresistentes. Para que se lleve a cabo esta actividad, es necesario que la plata se encuentre en estado de oxidación +1, como sucede en el óxido de plata. Pero a una temperatura de 25 °C, este compuesto se puede descomponer y puede formar plata en estado de oxidación 0, según la reacción química siguiente:



En el gráfico siguiente se muestra la variación de la energía libre estándar de esta reacción en función de la temperatura:



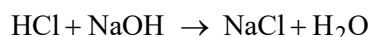
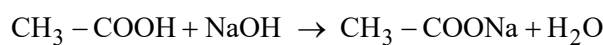
- a) Calcula la variación de entropía estándar (ΔS°) de la reacción de descomposición del óxido de plata a 25 °C. Explica qué indica, a escala microscópica, el signo de la variación de esta magnitud termodinámica. (1 punto)
- b) Explica cuál es la influencia de la temperatura en la espontaneidad de esta reacción. Di si la reacción es exotérmica o endotérmica y justifica la respuesta. (1 punto)

Datos: entropías estándar a 25 °C: $S^\circ(\text{Ag, s}) = 42,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{Ag}_2\text{O, s}) = 127,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nota: Supón que la entalpía y la entropía estándar de la reacción no varían en función de la temperatura.

Soluciones

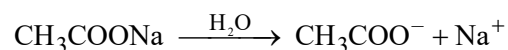
1. a) Las reacciones de neutralización ajustadas del ácido acético (ácido etanoico) y del ácido clorhídrico con hidróxido de sodio son:



El punto de equivalencia de una valoración es el instante en que la sustancia que vamos a valorar (en este caso que nos ocupa, un ácido), se consume del todo. En ese momento no queda en la disolución ninguna cantidad de la sustancia que se va a valorar, ni hay ningún exceso de sustancia valorante (en este caso, NaOH). Solo existirán los productos formados en la reacción de valoración.

- Según la curva A, el pH en el punto de equivalencia de la reacción de valoración del CH_3COOH tiene un valor igual a 8, que es el pH que corresponde al punto medio de la vertical de la curva de valoración. Por tanto, es un pH básico.

Explicamos por qué es así: la sustancia formada en la reacción de neutralización, el acetato de sodio, CH_3COONa , es una sal que, en disolución acuosa, se disocia totalmente en sus iones:



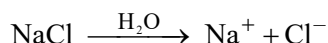
El ión Na^+ debería ser la especie conjugada del NaOH , pero al ser el NaOH en agua una base fuerte (totalmente disociada), el ión Na^+ no tiene posibilidad de presentar comportamiento ácido. Por su parte, el ión acetato, CH_3COO^- , se comporta como una base débil en disolución acuosa (es la base conjugada del ácido acético, que es un ácido débil). El equilibrio de basicidad del ión acetato es:



Así pues, la disolución en el punto de equivalencia para la valoración correspondiente a la curva A tiene un pH básico debido a la presencia en disolución del ión acetato, CH_3COO^- , que es una base débil.

- Según se observa en la curva B, el pH en el punto de equivalencia de la reacción de valoración del HCl tiene un valor igual a 7, que es el pH que corresponde al punto medio de la vertical de la curva de valoración. Por lo tanto es un pH neutro.

Explicamos por qué es así: la sustancia formada en la reacción de neutralización, el cloruro de sodio, NaCl , es una sal que, en disolución acuosa, se disocia totalmente en sus iones:



El ión Na^+ debería ser la especie conjugada del NaOH , pero, al ser el NaOH en agua una base fuerte (totalmente disociada), el ión Na^+ no tiene posibilidad de presentar comportamiento ácido. No puede formar NaOH . Por su parte, el ión cloruro, Cl^- , debería ser la especie conjugada del HCl , pero, como el HCl en agua es un ácido fuerte (se encuentra totalmente disociado), el Cl^- no tiene posibilidad de presentar comportamiento básico. No puede formar HCl .

Al no presentar ninguna de las especies formadas en la reacción de neutralización, cuando estamos en el punto de equivalencia, comportamiento ácido ni básico, el pH de la disolución para la valoración correspondiente a la curva B es neutro.

b) Los materiales y los reactivos necesarios para valorar 25 mL de HCl con una disolución de NaOH 0,080 M son:

- Pipeta aforada de 25 mL.
- Pera de aspiración.
- Matraz Erlenmeyer de 100 mL o vaso de precipitados de 100 mL.
- Indicador ácido-base con intervalo de viraje adecuado para valorar un ácido fuerte con una base fuerte, por ejemplo, azul de bromotimol (intervalo de viraje: 6,0 amarillo - 7,6 azul).
- Bureta con sistema de apoyo y sujeción (soporte y pinzas).
- Agitador magnético o varilla de vidrio.
- Agua destilada.
- Disolución de NaOH 0,080 M.

El procedimiento que hay que seguir es este:

- Cargar una bureta de 25 mL (por ejemplo, usando un vaso de precipitados de 50 mL) con la disolución de hidróxido de potasio 0,080 M. Nos podemos ayudar de un pequeño embudo. Enrasar el volumen de NaOH en la bureta a cero. Hay que evitar dejar burbujas de aire dentro de la bureta y tener cuidado con los derrames. Dejamos la bureta colocada en un soporte adecuado.

- Con una pipeta aforada de 25 mL pipetear, con la ayuda de una pera o de otro utensilio de aspiración, 25 mL de la disolución de HCl y dejarlos caer dentro de un matraz Erlenmeyer de 100 mL. A continuación, podemos lavar las paredes del Erlenmeyer con un poco de agua destilada.
- Añadir a la disolución del Erlenmeyer 2 o 3 gotas de indicador ácido-base y colocar el Erlenmeyer debajo de la bureta con NaOH.
- Abrir la llave de la bureta y dejar caer lentamente disolución de NaOH sobre la de HCl del Erlenmeyer, agitando este en todo momento (bien manualmente o mediante algún agitador magnético) para homogeneizar la mezcla. Cuando veamos que el indicador está próximo a cambiar de color añadiremos la disolución de NaOH gota a gota y seguimos agitando hasta observar que se produce dicho cambio de color. En ese momento se cierra la llave de la bureta y se anota el volumen consumido de disolución de NaOH (evitando errores de paralaje).

2. a) La relación entre la frecuencia, ν , y la longitud de onda, λ , de una radiación electromagnética es $\nu \lambda = c$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío, $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. La longitud de onda debe estar expresada en metros, y la frecuencia en hercios (Hz o s^{-1}). El valor de la longitud de onda de la luz amarilla de la que habla el enunciado es:

$$\lambda = 589 \text{ nm} = 589 \text{ nm} \cdot \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 5,89 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

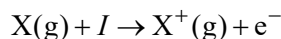
Si sustituimos este valor en la expresión anterior, tenemos:

$$\nu \cdot 589 \cdot 10^{-9} = 3,00 \cdot 10^8 \Rightarrow \nu = \frac{3,00 \cdot 10^8}{5,89 \cdot 10^{-7}} = 5,09 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

La energía, E , en julios, de una radiación electromagnética está relacionada con su frecuencia mediante la expresión $E = h \cdot \nu$, donde h es la constante de Planck. La energía de la radiación que se estudia en este apartado es:

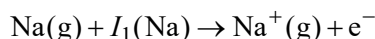
$$E = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 5,09 \cdot 10^{14} = 3,375 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b) Para que un átomo cualquiera pierda un electrón, se requiere un aporte mínimo de energía que es absorbido por el mismo (es un proceso endotérmico). La primera energía de ionización, I o también I_1 , se define como “la energía necesaria para extraer un electrón de un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental, obteniéndose un ión positivo gaseoso y un electrón sin energía cinética”:



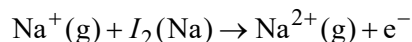
En el SI, la energía de ionización se mide en kJ/mol.

La configuración electrónica del átomo de Na ($Z = 11$) antes de la descarga de alta energía, de valor superior a $I_1(\text{Na})$, es la de su estado fundamental, con 11 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Después de recibir dicha descarga, el sodio ha perdido un electrón y se ha convertido en el catión Na^+ , con 10 electrones, por lo que su configuración electrónica será: $1s^2 2s^2 2p^6$. El proceso se resume con la ecuación:



El electrón que se extrae del Na al aplicar una energía igual a $I_1(\text{Na})$ es el electrón $3s^1$.

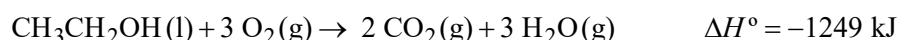
La segunda energía de ionización del sodio, $I_2(\text{Na})$, es la que se emplea en extraer el electrón $2p^6$ al catión Na^+ , según la ecuación:



El electrón $2p^6$ está situado en un nivel de energía más interno que el $3s^1$, con lo cual, al ser más cercano al núcleo, está mucho más atraído por él que el $3s^1$. Además, es el electrón que completa el nivel energético $n = 2$, con lo que aporta mucha estabilidad al átomo. Por todo ello, costará mucha más energía extraerlo que en el caso del $3s^1$. Así pues, en el caso del sodio, la segunda energía de ionización del sodio es más elevada que la primera energía de ionización:

$$I_2(\text{Na}) > I_1(\text{Na})$$

3. a) La reacción de combustión del etanol y su variación de entalpía, es, tal y como indica el enunciado:



Calculamos los moles de etanol equivalentes a los 1,38 g consumidos de etanol:

$$1,38 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0,03 \text{ moles CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

Utilizando la estequiometría de la reacción y su variación de entalpía, calculamos los kJ de energía en forma de calor que liberan estos moles de etanol quemados:

$$(0,03 \text{ moles CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \frac{1249 \text{ kJ liberados}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 37,47 \text{ kJ liberados}$$

Calculamos la temperatura final que alcanzarán los 300 cm^3 de agua, que inicialmente están a 15°C , cuando absorben estos 37,47 kJ de energía en forma de calor. Utilizaremos la siguiente expresión:

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = m \cdot c_e \cdot (T_f - T_i)$$

Esta expresión es válida para procesos de calentamiento o enfriamiento de una sustancia siempre que no haya cambios de estado entre la temperatura inicial y la final (suponemos que en este caso no lo va a haber, es decir, que la temperatura final va a ser menor de 100°C). De aquí podemos despejar T_f :

$$\frac{Q}{m \cdot c_e} = (T_f - T_i) \Rightarrow T_f = \frac{Q}{m \cdot c_e} + T_i$$

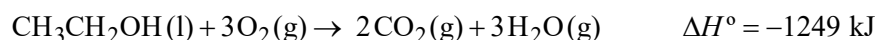
Sustituimos valores, teniendo en cuenta que los 300 cm^3 equivalen a una masa de 300 g de agua, ya que la densidad del agua, tal y como nos indica el enunciado, es de $1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. También debemos tener en cuenta que, al venir expresado el calor específico del agua en $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$, debemos expresar Q en julios y no en kilojulios:

$$T_f = \frac{37470 \text{ J}}{(300 \text{ g}) \cdot (4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})} + 15 = 44,88^\circ\text{C}$$

b) Para calcular la entalpía del enlace $\text{O}=\text{O}$ a partir de las energías de enlace dadas por el enunciado, utilizaremos la siguiente ecuación:

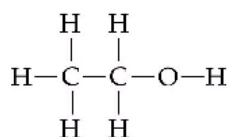
$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum [E(\text{enlaces rotos})] - \sum [E(\text{enlaces formados})]$$

Para la reacción de combustión del etanol:



Los enlaces rotos en esta reacción (los existentes en los reactivos) son:

- En una molécula de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ se rompen cinco enlaces C–H, un enlace C–C, un enlace C–O y un enlace O–H.



- En una molécula de $\text{O}_2(\text{g})$ se rompe un enlace doble entre dos átomos de oxígeno, $\text{O}=\text{O}$.

Los enlaces formados en esta reacción (los existentes en los productos) son:

- En una molécula de CO_2 se forman dos enlaces C=O, pues la molécula es $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.
- En una molécula de H_2O se forman dos enlaces H–O, pues la molécula es $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.

Así pues, para la reacción que propone el enunciado, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción para hacer el recuento total de enlaces rotos y formados, se cumple lo siguiente:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = (5 \cdot \Delta H^\circ(\text{C}-\text{H}) + \Delta H^\circ(\text{C}-\text{C}) + \Delta H^\circ(\text{C}-\text{O}) + \Delta H^\circ(\text{O}-\text{H}) + 3 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}=\text{O})) - (4 \cdot \Delta H^\circ(\text{C}=\text{O}) + 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}-\text{H}))$$

Sustituyendo datos:

$$\begin{aligned} -1249 &= (5 \cdot 412 + 348 + 360 + 463 + 3 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}=\text{O})) - (4 \cdot 797 + 6 \cdot 463) \\ -1249 &= (3231 + 3 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}=\text{O})) - 5966 \end{aligned}$$

De donde se obtiene el valor para la entalpía del enlace $\text{O}=\text{O}$:

$$\Delta H^\circ(\text{O}=\text{O}) = \frac{-1249 - 3231 + 5966}{3} = 495,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. a) El equilibrio propuesto es el de disociación del fósgeno:



Para este equilibrio se cumple la siguiente relación entre las presiones iniciales de las tres sustancias:

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Presiones iniciales (atm)	y		0		0
Presiones en el equilibrio (atm)	$y-x$		x		x

Según la tabla anterior, se tiene que $(p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}} = (p_{\text{CO}})_{\text{eq}} = x$. El enunciado da el valor de estas dos presiones parciales: 0,017 bar. Así pues, $x = 0,017$ bar. Por otra parte, el enunciado también da el valor de la presión total en el recipiente una vez alcanzado el equilibrio, que es $p_{\text{total}} = 2,00$ bar. Con este dato podemos calcular el valor de y :

$$(p_{\text{total}})_{\text{eq}} = (p_{\text{COCl}_2})_{\text{eq}} + (p_{\text{CO}})_{\text{eq}} + (p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}} \Rightarrow (p_{\text{total}})_{\text{eq}} = y - x + x + x = y + x$$

Sustituimos los valores que conocemos:

$$2,00 = y + 0,017 \Rightarrow y = 2,00 - 0,017 = 1,983 \text{ bar}$$

Calculamos ahora el valor de K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})_{\text{eq}} \cdot (p_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}}}{(p_{\text{COCl}_2})_{\text{eq}}} = \frac{x \cdot x}{y - x} = \frac{x^2}{y - x} = \frac{0,017^2}{1,983 - 0,017} = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

Por otra parte, para indicar si la constante de equilibrio en concentraciones y la constante de equilibrio en presiones de esta reacción tienen el mismo valor, utilizaremos la siguiente relación entre ellas:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta c(g)}$$

En esta expresión, $\Delta c(g)$ es la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en los productos y la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en los reactivos, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del sistema en grados Kelvin. En nuestro caso:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{[(1+1)-(1)]} = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = K_c \cdot R \cdot T$$

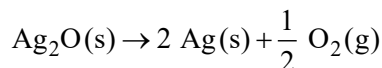
Con lo cual, para el equilibrio propuesto la constante de equilibrio en concentraciones y la constante de equilibrio en presiones de esta reacción **no tienen el mismo valor**: $K_c \neq K_p$.

b) Si se mantiene constante la temperatura y se provoca una disminución del volumen del recipiente, la presión del sistema aumenta. El equilibrio, según el principio de Le Chatelier, se desplazará en el sentido que haga que la presión del sistema disminuya para contrarrestar así la acción externa. En este caso, el equilibrio se desplazará en el sentido que haga disminuir la cantidad de las sustancias gaseosas presentes. Por tanto, se desplazará hacia los reactivos, con lo que la disociación del fosgeno se reducirá.

Si se adiciona un catalizador, no se altera el estado de equilibrio. Los catalizadores son sustancias que hacen que el estado de equilibrio se alcance más rápidamente, ya que hacen aumentar la velocidad de la reacción, pero no alteran el estado de equilibrio. Por tanto, esta acción externa no afectará a la disociación del fósgeno.

El valor de las constantes de equilibrio únicamente varía si varía la temperatura. En este apartado se dice que la temperatura se mantiene constante a 523 K, con lo cual el valor de la constante de equilibrio en presiones no se modificará en ninguno de los dos casos anteriores.

7. a) Se pide calcular la variación de entropía, ΔS° , de la reacción:



Utilizaremos la siguiente relación:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum [c_i \cdot S^\circ(\text{productos})] - \sum [c_i \cdot S^\circ(\text{reactivos})]$$

En esta expresión, c_i indica los coeficientes de reacción de productos y reactivos, y S° las entropías estándar de dichas sustancias. Aplicando esta relación a nuestra reacción tenemos:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \left[2 \cdot S^\circ(\text{Ag, s}) + \frac{1}{2} \cdot S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \right] - S^\circ(\text{Ag}_2\text{O, s})$$

Sustituimos valores y obtenemos el valor de la variación de entropía de la reacción:

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \left(2 \cdot 42,7 + \frac{1}{2} \cdot 205,1 \right) - 127,8 = +60,15 \text{ J K}^{-1}$$

El valor de $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$ obtenido tiene signo positivo, $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} > 0$.

A escala microscópica, la entropía es una medida del grado de orden (o desorden) de un sistema. Cuanto mayor es la entropía de un sistema, mayor desorden existe en el mismo. Si $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} > 0$, sabemos que la entropía ha aumentado al pasar de los reactivos a los productos, lo cual indica que el desorden existente en el sistema formado por los productos es mayor que el desorden existente en el sistema formado por los reactivos.

b) Por lo que respecta a la influencia de la temperatura en la espontaneidad de la reacción, según se observa en la gráfica que proporciona el enunciado, esta reacción posee una variación de energía libre de Gibbs, ΔG° , positiva en un determinado intervalo de temperaturas, se anula a determinada temperatura y es negativa para temperaturas superiores. Dicho de forma general, ΔG° para esta reacción disminuye con la temperatura.

Según el valor que se obtenga para $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$, se tienen las siguientes posibilidades para la reacción:

- $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} < 0$. La reacción tiene lugar espontáneamente en el sentido en el que está escrita.
- $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = 0$. La reacción se encuentra en estado de equilibrio.
- $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} > 0$. La reacción no es espontánea en el sentido en el que está escrita. Sí lo es en sentido opuesto.

Así pues, a bajas temperaturas la reacción de descomposición del óxido de plata será no espontánea, pues para dichas temperaturas $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} > 0$. Sin embargo, a altas temperaturas la reacción sí será espontánea, pues para esas temperaturas $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} < 0$.

Para determinar si la reacción química es exotérmica o endotérmica, se debe tener en cuenta la relación entre la variación de energía libre, ΔG , la variación de entalpía, ΔH , y la variación de entropía, ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Es decir, el valor de ΔG sí cambia con la temperatura. En la tabla siguiente se resumen los cuatro casos posibles de reacción química según los signos que posean ΔH° , ΔS° y, en consecuencia, ΔG° , teniendo en cuenta que T está expresada en grados Kelvin y es siempre positiva:

Casos	ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad de la reacción
1	< 0 (reacción exotérmica)	< 0	Depende de la temperatura: <ul style="list-style-type: none"> Negativa a bajas T Positiva a altas T 	Depende de la temperatura: <ul style="list-style-type: none"> Espontánea a bajas T No espontánea a altas T
2	> 0 (reacción endotérmica)	> 0	Depende de la temperatura: <ul style="list-style-type: none"> Positiva a bajas T Negativa a altas T 	Depende de la temperatura: <ul style="list-style-type: none"> No espontánea a bajas T Espontánea a altas T
3	< 0 (reacción exotérmica)	> 0	Negativa a cualquier temperatura	Espontánea a cualquier temperatura
4	> 0 (reacción endotérmica)	< 0	Positiva a cualquier temperatura	No espontánea a cualquier temperatura

Nuestra reacción se corresponde con el caso 2, como hemos visto en el apartado anterior y en la primera parte de este apartado. Así pues, la reacción propuesta es **endotérmica**.