

# Bachillerato 2

S. ZUBIAURRE CORTÉS, J.M. ARSUAGA FERRERAS,  
B. GARZÓN SÁNCHEZ

# Química

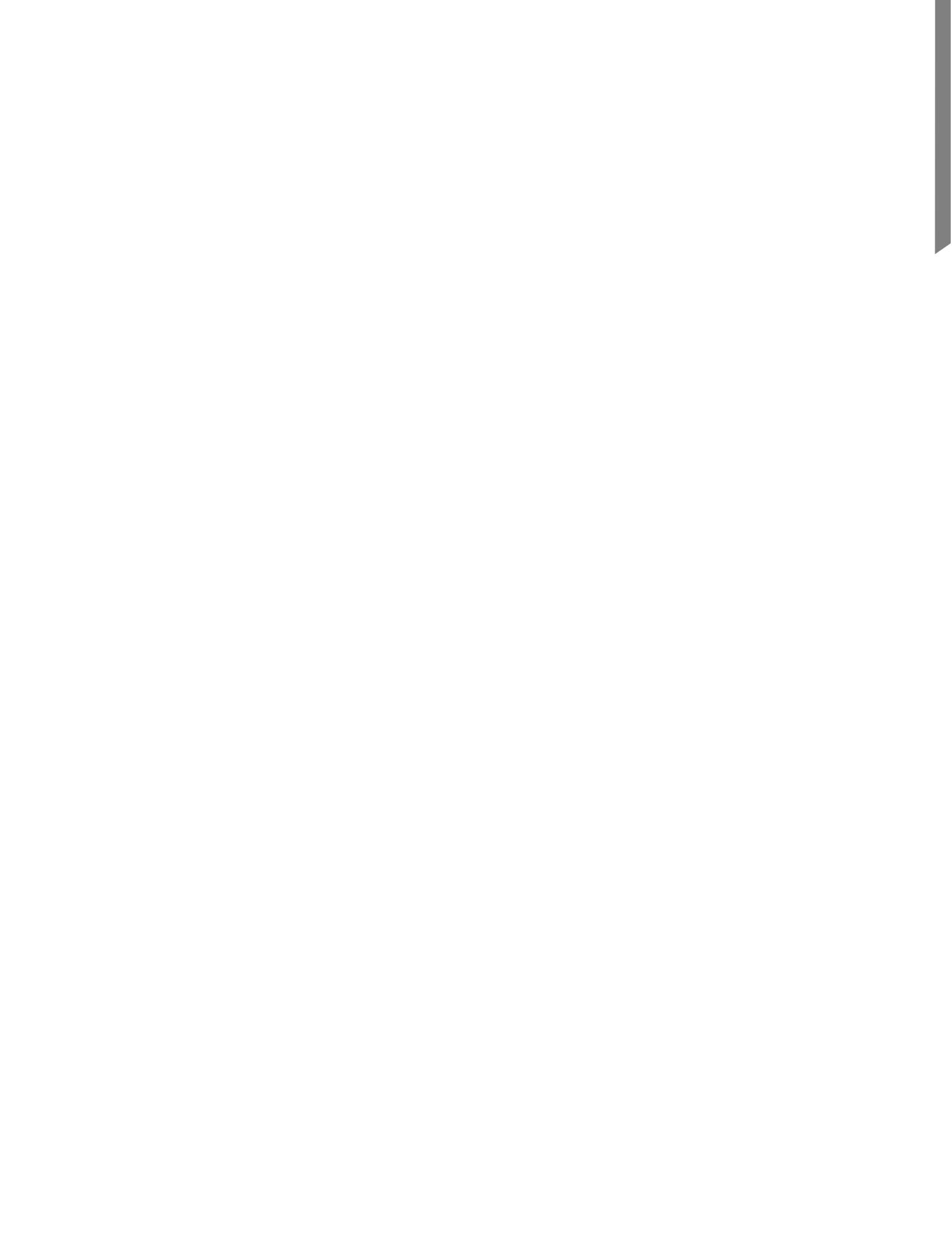
**SOLUCIONARIO**

**ANAYA**

# Índice

---

<b>Unidad 1. Estructura atómica de la materia Teoría cuántica</b>	5
<b>Unidad 2. Estructura electrónica de los átomos. Sistema Periódico</b>	21
<b>Unidad 3. Enlace químico</b>	32
<b>Unidad 4. Moléculas y fuerzas intermoleculares</b>	46
<b>Unidad 5. Aspectos cuantitativos en Química</b>	63
<b>Unidad 6. Termoquímica</b>	83
<b>Unidad 7. Cinética química</b>	100
<b>Unidad 8. Equilibrio químico</b>	114
<b>Unidad 9. Ácidos y bases</b>	130
<b>Unidad 10. Reacciones de oxidación-reducción</b>	153
<b>Unidad 11. La Química del carbono</b>	171
<b>Unidad 12. Reactividad de los compuestos de carbono</b>	194
<b>Unidad 13. Química descriptiva</b>	215
<b>Unidad 14. La industria química, la tecnología, la sociedad y el medio ambiente</b>	229



# Estructura atómica de la materia.

## Teoría cuántica

### Actividades del interior de la unidad

**1. ¿Serán iguales los espectros de emisión de dos elementos diferentes? ¿Por qué?**

No, serán diferentes. Los espectros de emisión se producen cuando los electrones cambian de nivel de energía y liberan energía en forma de luz. La energía de cada nivel y, por tanto, la diferencia de energía de cada nivel depende, entre otros parámetros, del número atómico,  $Z$ , que es distinto para dos elementos diferentes.

**2. Razona la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación: «El modelo atómico de Thomson rebate todas las ideas de la teoría atómica de Dalton».**

El modelo atómico de Thomson solamente rebate la idea de Dalton de que los átomos eran indivisibles. El modelo de Thomson es el primero que describe el átomo formado por otras partículas.

**3. Busca en la bibliografía correspondiente el experimento de Millikan de la gota de aceite, e indica qué determinó.**

El experimento de Millikan (descrito, entre otros, en el libro recomendado en la bibliografía *Los diez experimentos mas hermosos de la ciencia*, de JOHNSON, GEORGE; Editorial Ariel, S.A., 2008) determinó el valor de la carga fundamental de la materia, es decir, de la carga del electrón.

**4. La luz blanca está compuesta por una serie de radiaciones de diferente frecuencia. ¿Se propagan todas ellas con la misma velocidad en el vacío? ¿Y en otro medio diferente; por ejemplo, el agua?**

Todas las radiaciones electromagnéticas se propagan con la misma velocidad en el vacío,  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. En los medios materiales, la velocidad depende de la frecuencia. En agua, la velocidad de la luz visible disminuye con la frecuencia:

$$v_{\text{rojo}} > v_{\text{violeta}}$$

**5. ¿Qué radiación tiene mayor frecuencia, la luz roja o la luz violeta? Utilizando los datos del espectro electromagnético ilustrado en el texto, calcula cuánto valen la frecuencia máxima de la luz violeta y la frecuencia mínima de la luz roja.**

La luz roja tiene una longitud de onda más larga que la violeta; por tanto, su frecuencia es menor. Tomando como extremos para la luz roja  $\lambda = 780$  nm y para la violeta  $\lambda = 380$  nm, será:

$$f(380 \text{ nm}) = 7,89 \cdot 10^{14} \text{ Hz}; f(780 \text{ nm}) = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{780 \cdot 10^{-9} \text{ nm}} = 3,85 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

**6. En el proceso de fotosíntesis, la clorofila absorbe radiación de 670 nm. Determina:**

**a) La energía de un fotón de dicha radiación.**

**b) La energía de un mol de estos fotones.**

$$a) E_{\text{fotón}} = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}; E_{\text{fotón}}(670 \text{ nm}) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{670 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$b) E_{\text{mol}} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{fotones}}{\text{mol}} \times 3,0 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{fotón}} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**7. Un horno microondas de 1400 W de potencia emite radiación de frecuencia  $5 \cdot 10^9$  Hz. Calcula el número de fotones emitidos por unidad de tiempo.**

El horno emite 1400 julios por segundo.

Cada fotón tiene una frecuencia  $f = 5 \cdot 10^9$  hertzios, es decir, una energía de  $E = h \cdot f = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^9 \text{ Hz} = 3,312 \cdot 10^{-24}$  julios.

Por tanto, el horno emite  $1400/3,312 \cdot 10^{-24} = 4,226 \cdot 10^{26}$  fotones por segundo.

**8. Al incidir luz ultravioleta de  $9,5 \cdot 10^{14}$  Hz sobre una lámina metálica, se producen fotoelectrones que salen a una velocidad máxima igual a una milésima parte de la velocidad de la luz en el vacío. Calcula la frecuencia umbral del metal.**

Suponiendo que la velocidad es la máxima de los electrones emitidos, será:

$$v_{\text{máx}} = \frac{c}{10^3} = 3 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

$$\text{Por tanto, } E_c(\text{máx}) = \frac{1}{2} m_e \cdot v_{\text{máx}}^2$$

$$E_c(\text{máx}) = \frac{1}{2} \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times (3 \cdot 10^5 \text{ m/s})^2 = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Como } E_c(\text{máx}) = h \cdot (f - f_0), \text{ de aquí: } f_0 = f - \frac{E_c(\text{máx})}{h}$$

Sustituyendo valores:

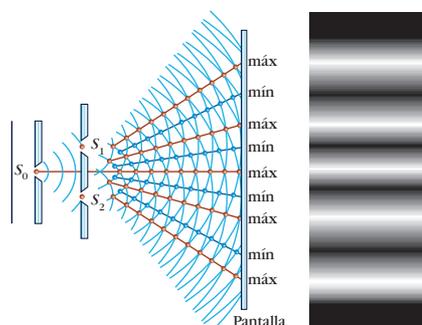
$$f_0 = 9,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz} - \frac{4,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}; f_0 = 8,9 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

**9. Busca información sobre algún fenómeno físico que avale la naturaleza ondulatoria de la luz.**

El experimento más clarificador de la naturaleza ondulatoria de la luz es el experimento de Young.

En una cámara oscura se deja entrar un haz de luz por una rendija estrecha. La luz llega a una pared intermedia con dos rendijas. Al otro lado de esta pared hay una pantalla de proyección o una placa fotográfica. Cuando una de las rejillas se cubre, aparece un único pico correspondiente a la luz que proviene de la rendija abierta. Sin embargo, cuando ambas están abiertas, en lugar de formarse una imagen superposición de las obtenidas con las rendijas abiertas individualmente, tal y como

ocurriría si la luz estuviera hecha de partículas, se obtiene una figura de interferencias con rayas oscuras y otras brillantes.



Este patrón de interferencias se explica fácilmente a partir de la interferencia de las ondas de luz, al combinarse la luz que procede de dos rendijas, de manera muy similar a como las ondas en la superficie del agua se combinan para crear picos y regiones más planas. En las líneas brillantes, la interferencia es de tipo «constructiva». El mayor brillo se debe a la superposición de ondas de luz coincidiendo en fase sobre la superficie de proyección. En las líneas oscuras, la interferencia es «destructiva» con, prácticamente, ausencia de luz a consecuencia de la llegada de ondas de luz de fase opuesta (la cresta de una onda se superpone con el valle de otra).

[Respuesta obtenida consultando, en Wikipedia, «experimento de Young»].

### 10. ¿Qué significa que un espectro de emisión es continuo?

Un espectro de emisión es continuo porque la luz emitida por la fuente de ese espectro contiene todas las frecuencias.

### 11. Calcula la longitud de onda de la primera línea de la serie de Balmer.

La serie de Balmer es el conjunto de líneas del espectro de emisión que resultan de la transición de los electrones desde niveles  $n = 3$  hasta el nivel  $n = 2$ .

La longitud de onda de la primera línea ( $n = 3$  hasta  $n = 2$ ) es:

$$1/\lambda = R_H \cdot [1/2^2 - 1/3^2] = 1,097 \cdot 10^7 \cdot 0,1389 \text{ m}^{-1} = 1,524 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}.$$

$$\text{Luego: } \lambda = 6,563 \cdot 10^{-7} \text{ m.}$$

### 12. Utilizando la figura 7, asocia un color a la primera línea de la serie de Balmer.

De acuerdo con la figura 7, la longitud de onda de la primera línea de la serie de Balmer corresponde con el color rojo.

### 13. Si se calienta un átomo de hidrógeno, ¿qué le ocurre a su electrón? ¿Cómo se llama el nivel energético en el que se puede encontrar?

El verbo *calentar* significa, en este caso, recibir energía. Por tanto, el electrón, que inicialmente se encuentra en el estado fundamental, podrá acceder a niveles superiores de energía que se denominan estados excitados. En el caso límite, se puede llegar a la ionización; es decir, a la liberación del electrón del campo eléctrico creado por el núcleo.

- 14. Determina el número máximo de líneas en el espectro de emisión que puede originar el electrón del átomo de hidrógeno si ocupa el nivel  $n = 3$ .**

El espectro de emisión se produce cuando el electrón baja a un nivel de menor energía, y emite la energía sobrante. Un electrón situado en el nivel  $n = 3$  puede caer a los niveles  $n = 2$  y  $n = 1$ , lo que da lugar a un máximo de 2 líneas en el espectro.

- 15. Un electrón promociona de su nivel energético fundamental al segundo nivel energético excitado. ¿Absorberá o emitirá radiación? Calcula:**

**a) La frecuencia de la radiación.**

**b) La zona del espectro en que se encontraría dicha radiación.**

Cuando un electrón pasa del nivel fundamental a un nivel excitado, necesita un aporte externo de energía. Si es en forma de radiación, el átomo debe absorberla.

a) La frecuencia de la radiación absorbida es  $f = \frac{|\Delta E|}{h}$ , donde  $|\Delta E|$  es la diferencia de energía entre los niveles involucrados,  $E_1$  y  $E_3$ .

b) La zona del espectro depende del átomo. En el caso del hidrógeno, corresponde al ultravioleta:

$$f = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{3^2} - \left(-2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{1^2}\right)}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 2,92 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

- 16. La longitud de onda de una de las líneas de la serie de Balmer es 410,2 nm. ¿En qué nivel de energía se encuentra el electrón en los átomos excitados que originan esta línea?**

La longitud de onda de las líneas de la serie de Balmer siguen la ecuación:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Para saber a qué línea corresponde esa longitud de onda, sustituimos el valor dado de  $\lambda$ :

$$\frac{1}{410,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 1,097 \cdot 10^7 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Esto se cumple cuando  $n = 6$ , es decir, que cuando los electrones experimentan una transición desde el nivel  $n = 6$  hasta el nivel  $n = 2$ , producen la línea indicada en el enunciado.

- 17. ¿En qué contradice el modelo de Bohr a la física clásica?**

Bohr introduce el concepto de niveles discretos de energía. En la física clásica, los cuerpos podían tener cualquier valor de la energía. En el modelo de Bohr, los electrones solo podían tener unos determinados valores de la energía.

- 18. ¿Cómo introduce Bohr la hipótesis de Planck?**

Bohr introduce la hipótesis de Planck en el segundo postulado, cuando propone que los valores posibles del momento angular de las órbitas de los electrones son los múltiplos de la constante de Planck.

Por otro lado, el tercer postulado, consecuencia del segundo, establece una energía definida para cada nivel; es decir, los valores de energía que puede tomar el electrón no son más que unos pocos.

**19. Calcula la longitud de onda asociada a:**

**a) Una pelota de 300 g de peso que se mueve a la velocidad de 210 km/h.**

**b) Un electrón que se mueve a 17 000 km/h.**

$$a) \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0,3 \text{ kg} \times 58,3 \text{ m/s}} = 3,8 \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

$$b) \lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 4,7 \cdot 10^3 \text{ m/s}} = 3,8 \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

**20. Calcula la velocidad de un electrón cuya onda asociada tiene una longitud de 1 500 nm.**

Despejando  $v$  en la ecuación de De Broglie:

$$v = \frac{h}{\lambda \cdot m} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1\,500 \cdot 10^{-9} \text{ m} \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 485 \text{ m/s}$$

## Actividades del final de la unidad

### 1. Explica brevemente qué es una onda electromagnética y qué magnitudes la caracterizan.

Una onda electromagnética es una perturbación que se propaga en el espacio por medio de oscilaciones periódicas del campo electromagnético. No es, por tanto, una onda material. De hecho, el medio de propagación óptimo para las ondas electromagnéticas es el vacío.

Como sucede en todas las ondas, las magnitudes fundamentales son tres:

- Frecuencia,  $f$ .
- Longitud de onda,  $\lambda$ .
- Velocidad de propagación,  $v$ .

En el vacío, todas las ondas electromagnéticas se propagan a la misma velocidad,  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Dentro de un medio material, la velocidad de propagación depende de la frecuencia, y es, siempre, menor que  $c$ .

### 2. ¿Qué radiación se propaga con mayor velocidad en el vacío, los rayos X o las ondas de radio?

Tanto los rayos X como las ondas de radio son radiación electromagnética. En el vacío, se propagan con la misma velocidad, aunque la frecuencia de los rayos X es muy superior a la de las ondas de radio.

### 3. ¿Qué significa que la energía solo se puede absorber o emitir en valores discretos?

Significa que un cuerpo o sistema no puede aumentar o disminuir su energía en una cantidad arbitraria, sino solo en múltiplos enteros de una cantidad mínima llamada **cuanto de energía**. Si el cuerpo emite o absorbe luz, el cuanto de energía vale  $h \cdot f$ ; donde  $h$  es la constante de Planck, y la  $f$ ; la frecuencia de la luz.

### 4. A la vista de la figura inferior, ¿qué radiación es más energética, una luz azul o una luz naranja? ¿Por qué? Utilizando las fórmulas estudiadas en la unidad, calcula la energía que lleva asociada un fotón de cada una de estas radiaciones. Expresa el resultado en julios y en electrovoltios.



La luz azul es más energética que la luz naranja, porque la frecuencia de la luz azul es mayor, o, lo que es similar, su longitud de onda es más corta. Tomando para la luz azul  $\lambda = 450 \text{ nm}$  y para la luz naranja  $\lambda = 620 \text{ nm}$ , será:

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$E_{\text{fotón}} (\text{azul}) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{450 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,75 \text{ eV}$$

$$E_{\text{fotón}} (\text{naranja}) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{620 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2 \text{ eV}$$

**5. El ojo humano solo es sensible a la radiación electromagnética con frecuencias comprendidas entre  $7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  y  $4,0 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ . ¿Cuál de ellas es más energética? ¿Por qué? Calcula la energía que lleva asociada 1 mol de fotones de cada una de las dos radiaciones.**

Cuanto mayor sea la frecuencia, más energética es la radiación. Por tanto, los fotones de la luz con  $f = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  transportan más energía.

En cuanto a la energía asociada a un mol de fotones, será:

- $f = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$$E(1 \text{ mol}) = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{fotones}}{\text{mol}} \times 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- $f = 4,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$$E(1 \text{ mol}) = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{fotones}}{\text{mol}} \times 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4,0 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**6. La capa de ozono absorbe radiaciones ultravioletas que llegan desde el espacio y que producen alteraciones genéticas. Utilizando los datos de la figura 7 de esta unidad, calcula la energía mínima que lleva asociada un fotón de esta radiación.**

La radiación ultravioleta es la primera región del espectro electromagnético cuya frecuencia supera la del visible. Aproximadamente, el ultravioleta comienza cuando  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

Por tanto,  $E_{\text{fotón}}(400 \text{ nm}) = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{400 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

**7. Las líneas de alta tensión emiten radiación electromagnética de frecuencia 60 Hz. ¿En qué zona del espectro aparece? ¿Cuál es su longitud de onda, expresada en nanómetros? ¿Y la energía asociada a 1 mol de fotones de esta radiación? Compara el resultado con el obtenido en la actividad 5.**

Si  $f = 60 \text{ Hz}$ , será  $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{60 \text{ Hz}} = 5 \cdot 10^6 \text{ m} = 5 \cdot 10^{15} \text{ nm}$ .

Se trata de ondas radioeléctricas de enorme longitud de onda. Un mol de fotones de esta radiación transporta:

$$E(1 \text{ mol}) = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{fotones}}{\text{mol}} \times 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 60 \text{ Hz} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aproximadamente, transporta una energía  $10^{13}$  veces menor que el visible.

- 8. La radiación solar que llega a la Tierra tiene una longitud de onda de máxima intensidad que vale  $\lambda = 480$  nm. Calcula la temperatura de la fotosfera; es decir, de la capa solar responsable de la emisión de la luz.**

Aplicamos la ley del desplazamiento de Wien:

$$\lambda_{m\acute{a}x} \cdot T = k; T = k/\lambda_{m\acute{a}x} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}/480 \cdot 10^{-9} \text{ m}; T = 6,0 \cdot 10^3 \text{ K}$$

- 9. ¿Qué es el efecto fotoeléctrico? ¿Y la frecuencia umbral?**

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por parte de una superficie metálica al ser iluminada. La frecuencia umbral es la frecuencia mínima que ha de tener la luz utilizada para provocar efecto fotoeléctrico. Es característica de cada material fotoemisor.

- 10. Una lámpara emite radiación con una longitud de onda de 420 nm. Se hace incidir la luz producida sobre una lámina metálica cuya frecuencia umbral es  $3,5 \cdot 10^{14}$  Hz. ¿Se producirá emisión de electrones? Justifica la respuesta.**

Puesto que  $f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{420 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 7,14 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  es muy superior a la frecuencia umbral, sí se producirá efecto fotoeléctrico.

- 11. Un láser rojo de helio-neón ( $\lambda = 633$  nm) tiene una potencia de 1 mW ¿Cuántos fotones son expulsados por la salida del láser en 50 s?**

Como la potencia del láser es de 1 mW, la energía luminosa producida en 50 s es:  $1 \cdot 10^{-3} \text{ W} \times 50 \text{ s} = 0,05 \text{ J}$ . Cada fotón lleva una energía de:

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{633 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,14 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

El número de fotones expulsados es:

$$n = \frac{E}{E_{\text{fotón}}} = \frac{0,05 \text{ J}}{3,14 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1,6 \cdot 10^{17}$$

- 12. Calcula la energía cinética máxima de los electrones emitidos al iluminar una superficie metálica de cinc con luz ultravioleta de longitud de onda igual a 320 nm.**

**Dato: frecuencia umbral del cinc,  $f_0 = 8,3 \cdot 10^{14}$  Hz.**

Calculamos primero una expresión que relacione la velocidad con que se desprenden los electrones y la frecuencia de la luz incidente.

La energía cinética máxima que puede presentar un fotoelectrón es:

$$E_c (\text{máx}) = h \cdot f - h \cdot f_0, \text{ donde } f > f_0$$

En consecuencia, será:

$$\frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_{\text{máx}}^2 = h \cdot f - h \cdot f_0; \text{ de aquí, } v_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{2 \cdot h \cdot (f - f_0)}{m_e}}$$

Al sustituir datos nos queda:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2 \cdot h \cdot (f - f_0)}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \left( \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{320 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - 8,3 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \right)}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} =$$

$$= 3,96 \cdot 10^5 \text{ m/s, donde hemos hecho } f = \frac{c}{\lambda} \text{ y hemos comprobado que } f > f_0.$$

**13. La frecuencia de la radiación emitida por un horno microondas es de 2 450 MHz. ¿Será suficiente para arrancar electrones de una lámina metálica cuya energía umbral es  $5,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ?**

Los fotones de la radiación de microondas tienen una energía:

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot f = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2450 \cdot 10^6 \text{ Hz} = 1,62 \cdot 10^{-24} \text{ J}$$

que es muy inferior a la energía umbral de la lámina metálica.

No se arrancan electrones.

**14. Aplicando la ecuación [12], justifica por qué el electrón sí manifiesta propiedades ondulatorias y, sin embargo, una partícula mucho mayor, por ejemplo, de 10 kg de peso, no las manifiesta.**

La ecuación de De Broglie acopla las dos naturalezas, tanto la de la luz como la de la materia:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

En el caso de partículas materiales,  $p = m \cdot v$ . Por tanto, cuanto mayor es  $m$ , menor es  $\lambda$ . A causa del minúsculo valor de  $h$ , las longitudes de onda de De Broglie conducen a ondas indetectables, excepto si  $m$  es muy pequeño. Así, para una velocidad de 1 km/s, tendremos:

$$\lambda(\text{electrón}) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{m \cdot v} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda(m = 10 \text{ kg}) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10 \text{ kg} \times 10^3 \text{ m/s}} = 6,63 \cdot 10^{-38} \text{ m}$$

La longitud de onda asociada al electrón es pequeña, pero detectable (los átomos, por ejemplo, son más pequeños). La longitud de onda asociada al cuerpo de 10 kg es indetectable.

**15. Calcula la energía cinética de un electrón cuya longitud de onda asociada vale  $0,1 \text{ \AA}$ .**

La ecuación de De Broglie dice que:  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$

$$\text{Por tanto, } m \cdot v = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 6,63 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

De aquí,

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{(m \cdot v)^2}{2 \cdot m} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^2}{2 \cdot m} = 2,41 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

Aunque parece poco, es mucha energía para un electrón, aproximadamente, 15 keV.

- 16. La difracción de neutrones es una técnica ampliamente utilizada para determinar la estructura interna de las moléculas. Esta técnica aprovecha el comportamiento ondulatorio de los neutrones. Sabiendo esto:**

**¿Qué velocidad han de llevar los neutrones empleados para que la longitud de la onda asociada, u onda de De Broglie, sea de 5 pm?**

Despejamos la velocidad en la ecuación de De Broglie aplicada a la materia:

$$v = \frac{h}{\lambda \cdot m} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\lambda \cdot m} = 7,92 \cdot 10^4 \text{ m/s}$$

donde hemos empleado la masa del neutrón,  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

- 17. Utilizando la ecuación [6], calcula la longitud de onda de la radiación debida al tránsito electrónico  $n_2 = 3 \rightarrow n_1 = 2$  para el átomo de hidrógeno. Calcula, además, su frecuencia y la energía asociada a esta radiación.**

La transición propuesta es la 1.<sup>a</sup> línea de la serie de Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1,5233 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}; \lambda = 656 \text{ nm}$$

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{656 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,57 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot f = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4,57 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 18. La serie Lyman recoge tránsitos cuya radiación aparece en el ultravioleta. Utilizando la ecuación [6] y la tabla 1, calcula la longitud de onda asociada a tres posibles tránsitos.**

En la serie de Lyman,  $n_1 = 1$ . Tres posibles tránsitos son:

$$n_2 = 2; \lambda_{2 \rightarrow 1} = 122 \text{ nm}; n_2 = 3; \lambda_{3 \rightarrow 1} = 103 \text{ nm}; n_2 = 4; \lambda_{4 \rightarrow 1} = 97 \text{ nm}$$

- 19. Explica brevemente las analogías y las diferencias fundamentales entre los modelos atómicos de Rutherford y de Bohr.**

Ambos son modelos atómicos con núcleo y con los electrones orbitando; pero en el modelo de Rutherford, los electrones pueden ocupar cualquier órbita y su energía varía de forma continua. En el modelo de Bohr, la energía de los electrones está cuantizada y solo hay unas pocas órbitas permitidas.

- 20. Razona la veracidad o la falsedad de las siguientes afirmaciones referidas al modelo atómico de Bohr:**

**a) Los electrones pueden encontrarse girando a cualquier distancia del núcleo.**

**b) El espectro de emisión del átomo de hidrógeno es discontinuo; esto es, está constituido por un conjunto limitado de líneas.**

**c) El electrón del átomo de hidrógeno solo puede ocupar determinadas órbitas, las cuales están cada vez más alejadas entre sí.**

a) *Falso.* Solo se permiten unas pocas órbitas.

b) *Cierto.* Cada línea corresponde a un salto entre estados permitidos.

c) *Cierto.* El radio de las órbitas permitidas crece según  $n^2$ .

## 21. Explica brevemente el signo negativo de la ecuación [10].

El signo negativo indica que los estados ligados del electrón tienen energía menor que el estado libre ( $E = 0$ ). Se parece a la profundidad de un pozo: el fondo del pozo corresponde al estado fundamental.

## 22. Calcula la energía necesaria para promocionar el electrón del átomo de hidrógeno desde su estado fundamental al primer estado excitado.

Esta energía coincide con la de los fotones de la primera línea de la serie de Lyman. Con la ecuación [10] tendremos:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{k}{2^2} - \left(-\frac{k}{1^2}\right) = k \cdot \frac{3}{4} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot \frac{3}{4} = 1,64 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

## 23. Suponiendo que el electrón del átomo de hidrógeno se encuentra en su estado fundamental, calcula, a partir de la ecuación [10], la energía necesaria para ionizar el átomo de hidrógeno.

La energía para ionizar el átomo de hidrógeno coincide con la energía, cambiada de signo, del estado fundamental:

$$E_i = -E_1 = -\left(2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \times \frac{1}{1^2}\right) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

## 24. A partir de las ecuaciones [7] y [8] del texto, obtén la velocidad y la energía de un electrón para las órbitas permitidas de Bohr.

**Dato:** la energía total es la suma de la energía cinética y de la energía potencial eléctrica.

Combinamos  $\frac{m \cdot v^2}{r} = K \cdot \frac{e^2}{r^2}$  y  $m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$  para obtener  $v$ :

$$v = K \cdot \frac{e^2}{r^2} \times \frac{r}{m \cdot v} = K \cdot \frac{e^2}{r^2} \times \frac{r}{n \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot K \cdot e^2}{h \cdot n}$$

Por otra parte,  $E = E_c + E_p = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 - m \cdot v^2 = -\frac{m \cdot v^2}{2}$

Sustituyendo el valor de  $v$ , queda:  $E = -\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$

**25. Expón brevemente del modelo de Bohr, qué es válido y qué no lo es, según la mecánica cuántica.**

Del modelo de Bohr son válidos los conceptos de **estado estacionario** y de **transición electrónica**. No es correcta la descripción del movimiento del electrón en órbitas.

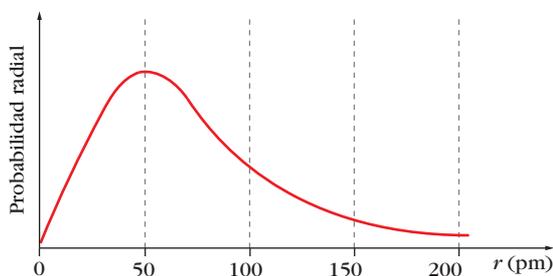
**26. ¿Qué es la función de onda? ¿Por qué se introduce esta función en el estudio del electrón?**

La función de onda aparece en la ecuación de Schrödinger y recoge los aspectos dinámicos del movimiento de las partículas cuánticas. Esta función contiene toda la información dinámica que puede conocerse para un electrón.

**27. ¿Qué es un orbital atómico? ¿Es lo mismo un orbital atómico que una órbita?**

Un orbital atómico es, matemáticamente, la función de onda de un estado permitido para un electrón atómico. Visualmente, es la región espacial donde se distribuye la probabilidad de encontrar el electrón. Un orbital no es lo mismo que una órbita. En un orbital se desconocen los detalles concretos (posición, velocidad) del movimiento del electrón.

**28. La figura inferior muestra, para cierto estado permitido, la probabilidad de encontrar el electrón en el átomo de hidrógeno en función de su distancia al núcleo.**



**a) ¿A qué distancia será más probable encontrarlo? b) ¿Dónde será mínima la probabilidad de encontrarlo?**

a) El punto de máxima probabilidad es la parte superior de la curva. En este caso, corresponde a un radio de 50 pm.

b) La probabilidad es mínima para  $r = 0$ ; es decir, en el núcleo, donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula.

**29. ¿Qué significado tiene el principio de incertidumbre de Heisenberg? Explica qué representa cada uno de los términos que aparece en la ecuación de Heisenberg.**

El principio de incertidumbre es una restricción al grado de conocimiento que podemos alcanzar para la posición y la cantidad de movimiento de una partícula cuántica cuando ambas se miden simultáneamente.  $\Delta x$  es la indeterminación en la medida de la posición (según el eje  $X$ );  $\Delta p$  es la indeterminación en la medida de la cantidad de movimiento;  $h$  es la constante de Planck.

**30. ¿Por qué es imposible asumir, para la mecánica cuántica, el concepto de órbita de Bohr?**

El concepto de órbita de Bohr es incompatible con el principio de Heisenberg: en una órbita sí se conocen la posición y la cantidad de movimiento en cualquier momento.

**31. En el sistema atómico se determina la posición de un electrón con una precisión de 5 pm. ¿Cuál será la máxima precisión con la que podemos conocer simultáneamente la velocidad de dicho electrón, suponiendo que su masa se conoce con un error despreciable?**

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}; \Delta p \geq \frac{h}{\Delta x \cdot 4 \cdot \pi} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1,1 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Pero, como  $\Delta m = 0$ ,  $\Delta p = m \cdot \Delta v$ ; así que:  $\Delta v = \frac{\Delta p}{m}$

$$\Delta v \geq \frac{1,1 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1,1 \cdot 10^{-23} \text{ kg}} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

La indeterminación de  $v$  es tan grande que no sabemos cuál es la velocidad del electrón.

**32. Si conocemos la velocidad de un neutrón con una indeterminación de 10 m/s, ¿cuál es la máxima precisión que podemos obtener para su posición? (Supón que la masa del neutrón se conoce con un error despreciable).**

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4 \cdot \pi}; \Delta p = \Delta (m \cdot v) = m \cdot \Delta v = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \times 10 \text{ m/s}$$

$$\Delta p = 1,675 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}; \Delta x \geq \frac{h}{\Delta p} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1,675 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\Delta x \geq 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

# Problemas de Selectividad

## 1. Teniendo en cuenta los postulados de Bohr:

- a) Calcula la energía del electrón en cualquier órbita.
- b) Supón que el electrón cae desde una órbita  $n$  ( $n > 2$ ) a una órbita con  $n = 2$ . Calcula la frecuencia de la radiación emitida.

*Propuesto en Murcia, en 2000*

- a) La expresión general (válida para cualquier átomo hidrogenoide, H, He<sup>+</sup>; Li<sup>2+</sup>, etc.):  
 $E_n = -k/n^2$ , donde  $n$  se denomina número cuántico principal, y su valor solo puede ser 1, 2, 3, ..., y  $k$  es una constante que únicamente depende de constantes universales y de la carga del núcleo.
- b) Como el electrón cae desde un nivel más externo,  $n > 2$ , a otro más interno,  $n = 2$ , se producirá la emisión de un fotón cuya energía coincide con la diferencia de energía que existe entre los estados electrónicos inicial y final. Es decir:

$$E_{\text{fotón}} = \Delta E_{\text{electrónica}} = E_i - E_f = \left( \frac{K}{n^2} \right) - \left( \frac{K}{2^2} \right) = K \cdot \left( \frac{1}{4} \right) - \left( \frac{1}{n^2} \right)$$

donde  $n \geq 3$ . La ecuación de Planck-Einstein,  $\Delta E = h \cdot f$ , nos permite relacionar la energía del fotón con la frecuencia de la luz correspondiente emitida. Esto es:

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{k}{h} \cdot \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

## 2. a) Enuncia los postulados en que se basa el modelo atómico de Bohr.

- b) ¿Qué se entiende por electrones de valencia? ¿Y electrones internos?
- c) ¿Cómo afectan unos y otros al comportamiento de un átomo?

*Propuesto en Extremadura, en 2001*

- a) Partiendo del modelo atómico de Rutherford, y utilizando como aproximación que las órbitas son circulares, Bohr establece tres postulados.

### – Primer postulado: hipótesis de los estados estacionarios

El electrón gira alrededor del núcleo en órbitas circulares estacionarias, esto es, en ellas se mueve sin absorber ni emitir energía.

La fuerza de atracción electrostática, regida por la ley de Coulomb, actúa como fuerza centrípeta, siendo la responsable del movimiento circular del electrón. Por tanto, debe cumplirse que:

$$f_{\text{centrípeta}} = f_{\text{electrostática}}; \frac{m_e \cdot v^2}{r} = K \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Siendo  $r$  el radio de la órbita,  $e$  el valor absoluto de la carga del electrón (o del protón),  $m_e$  la masa del electrón y  $K$ , la constante de Coulomb.

### – Segundo postulado: condición de cuantización

De las infinitas órbitas posibles para la Física clásica, solo son aceptables aquellas cuyo valor del momento angular,  $L$ , sea un múltiplo entero de  $h/2 \cdot \pi$ .

Teniendo en cuenta que el momento angular es el momento de la cantidad de movimiento y que las órbitas son circulares, tenemos:

$$L = m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi}$$

Siendo  $n$  un número entero, con valores 1, 2, 3,....., llamado *número cuántico*, y  $h$  la constante de Planck.

### – Tercer postulado: hipótesis de los saltos electrónicos

Los electrones pueden saltar de una órbita a otra absorbiendo o emitiendo energía. Esta energía se absorbe o se emite en forma de radiación, donde cada fotón de radiación cumple la condición de cuantización de Planck:  $E = h \cdot f$ .

Ahora, las transiciones entre los distintos niveles de energía, con la consiguiente emisión o absorción de radiación, permiten dar una explicación a los espectros de líneas observados.

b) Los electrones de valencia son aquellos que se encuentran situados en la última capa (a veces la penúltima), es decir, los más externos y, por tanto, menos ligados al núcleo. Estos electrones son los responsables de las propiedades químicas de los elementos. Se ganan o se pierden con relativa facilidad, puesto que las energías asociadas a estos electrones son del orden del electronvoltio.

Los electrones internos son todos los demás, es decir, los de las capas más próximas al núcleo.

c) La energía necesaria para arrancar los electrones internos es demasiado grande como para que puedan intervenir en una reacción química. Se limitan a apantallar el núcleo de forma que la carga nuclear efectiva que «sienten» los electrones de valencia es muy inferior a la carga real del núcleo. Los electrones internos son importantes en procesos de tipo físico como la producción de rayos X, etc.

## 3. Dualidad onda corpúsculo de De Broglie.

### *Propuesto en Navarra, en 2000*

En 1924, L. De Broglie, pensó que si la luz podía exhibir tanto propiedades ondulatorias como corpusculares, las partículas subatómicas, como, por ejemplo, los electrones, también podían presentar dicha dualidad y, por tanto, manifestar *propiedades ondulatorias*.

Razonó que un electrón enlazado al núcleo debe comportarse como una *onda estacionaria*. Si tomamos como ejemplo una cuerda de guitarra, al pulsarla veremos cómo las ondas no se desplazan a lo largo de la cuerda y cómo algunos puntos de ella, llamados *nodos*, no se mueven. Es decir, la amplitud de la onda en esos puntos es cero.

Por otro lado, se observa que la longitud de la cuerda,  $l$ , es igual a un número de entero de veces de media longitud de onda. Es decir, solo puede haber *ciertas* longitudes de onda permitidas en cualquiera de los movimientos de la cuerda.

Las conclusiones extraídas por De Broglie fueron dos:

1. El electrón en el átomo de hidrógeno debe comportarse como una onda estacionaria.
2. Al igual que para la cuerda de la guitarra son solo posibles algunas longitudes de onda, el electrón tiene permitidas ciertas órbitas: aquellas cuya circunferencia, de longitud  $2 \cdot r$ , sea un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Es decir, debe cumplirse que:

$$2 \cdot r = n \cdot \lambda, \text{ siendo: } n = 1, 2, 3, \dots$$

Puesto que postula para el electrón una doble naturaleza, ondulatoria y corpuscular, De Broglie utilizó para relacionar ambas naturalezas una ecuación similar a la del fotón:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de las hipotéticas ondas de materia,  $h$  la constante de Planck, y  $m$  y  $v$ , respectivamente, la masa y la velocidad de la partícula material; en este caso, el electrón.

# 2 Estructura electrónica de los átomos. Sistema Periódico

## Actividades del interior de la unidad

1. Justifica cuál o cuáles de las siguientes combinaciones de valores de números cuánticos, listados en el orden  $n, l, m_l$ , están permitidas para un orbital: (2, 2, 0); (2, 1, 1); (3, 1, 3).

(2, 2, 0): no permitida;  $l$  tiene que ser menor que  $n$ .

(2, 1, 1): permitida, ya que no viola ningún principio.

(3, 1, 3): no permitida, ya que  $|m_l|$  no puede ser mayor que  $l$ .

2. ¿Cuál o cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos pueden describir un electrón?

(0, 0, 0,  $-1/2$ ); (1, 1, 0,  $+1/2$ ); (2, 1, 1,  $-1/2$ ); (4, 5, 0,  $+1/2$ )

(0, 0, 0,  $-1/2$ ): no aceptable, porque  $n$  no puede ser nulo.

(1, 1, 0,  $+1/2$ ): aceptable.

(2, 1, 1,  $-1/2$ ): aceptable.

(4, 5, 0,  $+1/2$ ): no aceptable, porque  $l$  es mayor que  $n$ .

3. ¿Qué orbital es más estable, un  $2s$  o un  $2p$ ? Considera dos casos, *a)* para el átomo de hidrógeno, y *b)* para cualquier átomo polielectrónico. Justifica tus respuestas.

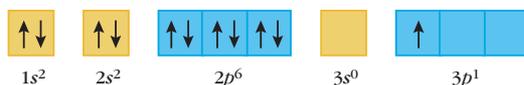
*a)* En el hidrógeno, los dos orbitales tienen la misma energía; es decir, son igual de estables.

*b)* En un átomo polielectrónico, el orbital  $2s$  es más estable; es decir, tiene menor energía.

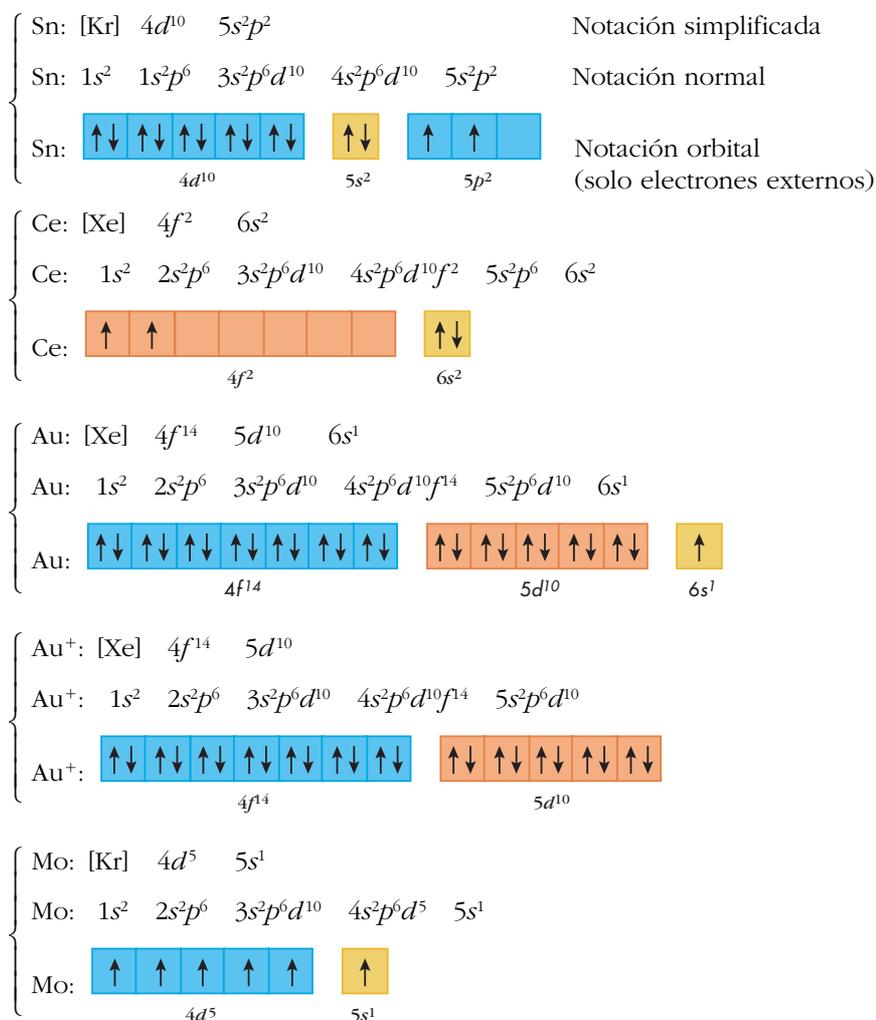
4. ¿Por qué los orbitales  $d$  no aparecen hasta el tercer nivel energético, y los  $f$  hasta el cuarto?

En los orbitales  $d$ ,  $l = 2$ , lo cual solo es posible si  $n \geq 3$  (tercer nivel). En los orbitales  $f$ ,  $l = 3$ , lo que exige  $n \geq 4$  (cuarto nivel).

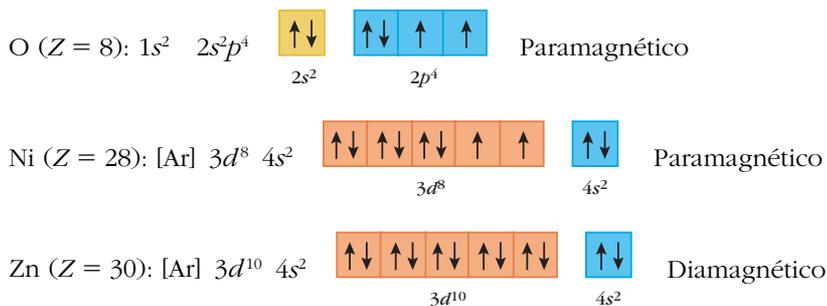
5. Escribe con notación orbital la configuración electrónica del átomo de sodio en su primer estado excitado.



**6. Escribe con notación normal, simplificada y orbital la configuración electrónica de las siguientes especies: Sn; Ce; Au; Au<sup>+</sup>; Mo.**



**7. Deduce si los átomos de oxígeno, níquel y cinc son diamagnéticos o paramagnéticos.**



Los átomos de O y Ni tienen electrones desapareados. Los de Zn, no.

**8. A la vista de las figuras 21 y 22, y sin utilizar datos de números atómicos, escribe la configuración electrónica del estado fundamental de: Mg; Ag; Se; Pb.**

Mg: [Ne]  $3s^2$ ; Ag: [Kr]  $4d^{10} 5s^1$ ; Se: [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^4$ ; Pb: [Xe]  $4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2 6p^2$

**9. Escribe tres ejemplos de elementos: a) representativos; b) gases nobles; c) de transición; d) de transición interna.**

a) Potasio, fósforo y helio. b) Neón, argón y xenón. c) Titanio, plata y mercurio. d) Cerio, uranio y plutonio.

**10. Ordena de mayor a menor los radios atómicos de: Rb; Sr; I, Cs.**

$$r(\text{Cs}) > r(\text{Rb}) > r(\text{Sr}) > r(\text{I})$$

**11. De los iones más estables que forman los elementos de la actividad anterior, ¿cuál es previsible que tenga el mayor radio?**

Los iones más estables son  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{Cs}^+$ . Los radios iónicos se ordenan según:

$$r(\text{Sr}^{2+}) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+) < r(\text{I}^-)$$

**12. ¿Por qué en la figura 28 no aparecen valores de determinadas energías de ionización? Por ejemplo, la 3.ª energía de ionización para el átomo de He.**

No aparecen ciertas energías de ionización porque corresponderían a procesos imposibles, puesto que se trata de espacios que ya han perdido todos sus electrones.

**13. Ordena, razonadamente, de menor a mayor, los siguientes elementos en cuanto al valor de su energía de ionización: F; Ca; Cl; He.**

$E_i(\text{Ca}) < E_i(\text{Cl}) < E_i(\text{F}) < E_i(\text{He})$ . La razón de este orden es la tendencia que muestra la figura 27 del texto.

**14. A la vista de los valores de la figura 28, justifica por qué el mayor valor de la 1.ª energía de ionización corresponde al helio.**

En el helio concurren tres factores que aumentan la energía de ionización: es un gas noble, el electrón que se va a arrancar es de la 1.ª capa, y el otro electrón apantalla muy poco la carga nuclear.

**15. Dados los elementos Mg, Na, Ne, O y F, ordénalos de mayor a menor en cuanto a su: a) energía de ionización; b) carácter metálico; c) radio atómico.**

a)  $E_i(\text{Na}) < E_i(\text{Mg}) < E_i(\text{O}) < E_i(\text{F}) < E_i(\text{Ne})$

b) Carácter metálico:  $\text{F} < \text{O} < \text{Mg} < \text{Na}$  (el neón no cuenta)

c)  $r(\text{Ne}) < r(\text{F}) < r(\text{O}) < r(\text{Mg}) < r(\text{Na})$

**16. Con los elementos del ejercicio anterior, obtén cinco especies isoelectrónicas, iónicas o neutras, y ordénalas en función de su radio.**

Son especies isoelectrónicas:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  y Ne. El radio decrece según el valor de la carga nuclear:

$$r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-) > r(\text{Ne}) > r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+})$$

## Actividades del final de la unidad

1. **¿En qué nivel energético aparecen por vez primera los orbitales  $d$ ? ¿Y los  $f$ ? ¿Cuántos puede haber de cada tipo? Justifica las respuestas.**

Hay cinco orbitales  $d$  que aparecen cuando  $n$  vale, al menos, 3. Corresponden a los cinco posibles valores de  $m_l$  cuando  $l = 2$ . Los siete orbitales  $f$  aparecen cuando  $n \geq 4$ , y se deben a los siete valores de  $m_l$  cuando  $l = 3$ .

2. **A partir de la regla  $n + l$ , ordena de menor a mayor energía los siguientes orbitales de un átomo polielectrónico:  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3d$ ,  $4s$ ,  $6f$ .**

$$2s < 2p < 3s < 4s < 3d < 6f$$

3. **Propón una combinación válida de números cuánticos para los orbitales  $2s$ ,  $2p$  y  $4d$ .**

$$2s: (1, 0, 0) \quad 2p: (1, 1, -1) \quad 4d: (4, 2, 1)$$

Solo se facilitan los números cuánticos orbitales. Si se trata de un electrón en el orbital, hay que indicar, además,  $m_s$ .

4. **¿Cuántos orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  puede haber en un nivel energético dado? ¿Dónde hay más orbitales, en el tercer nivel o en el cuarto?**

El número total de orbitales viene dado por  $n^2$ . Ahora bien, en la práctica, solo se ocupan hasta los  $f$ . Por tanto, para  $n > 4$  sigue habiendo 16 orbitales útiles. En el cuarto hay más orbitales que en el tercero, ya que para  $n = 4$ ,  $l = 0, 1, 2$  y  $3$ ; es decir, aparecen los  $f$  que no están en el tercer nivel.

5. **Para un determinado átomo se tienen las siguientes combinaciones de los números cuánticos para cuatro de sus electrones:  $(3, 1, 0, -1/2)$ ,  $(4, 0, 0, -1/2)$ ,  $(3, 2, 0, -1/2)$ ,  $(4, 1, 0, -1/2)$ .**

a) **¿Qué orbital ocupa cada electrón?**

b) **Ordena los orbitales obtenidos en orden creciente a su energía.**

$$a) (3, 0, 1, -1/2) = 3p; (4, 0, 0, -1/2) = 4s; (3, 2, 0, -1/2) = 3d; (4, 1, 0, -1/2) = 4p$$

$$b) (3, 0, 1, -1/2) < (4, 0, 0, -1/2) < (3, 2, 0, -1/2) < (4, 1, 0, -1/2)$$

6. **¿Cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos, listados en el orden  $n, l, m_l$  y  $m_s$ , son posibles para un electrón:  $(3, 0, 1, +1/2)$ ,  $(3, 1, 1, +1/2)$ ,  $(0, 1, 0, -1/2)$ ,  $(3, 0, 0, 0)$ ?**

$(3, 0, 1, +1/2)$ : aceptable

$(3, 1, 1, +1/2)$ : aceptable

$(0, 1, 0, -1/2)$ : no aceptable ( $n = 0$ )

$(3, 0, 0, 0)$ : no aceptable ( $m_s = 0$ )

**7. Dados los átomos C, F, Na, Al, propón para cada uno de ellos una posible combinación válida de números cuánticos para su electrón diferenciador.**

En todos ellos se cumple el principio de construcción progresiva; es decir, la configuración electrónica es la del elemento anterior, añadiéndole un electrón.

C: electrón diferenciador  $2p = (2, 1, 0, -1/2)$

F: electrón diferenciador  $2p = (2, 1, 1, -1/2)$

Na: electrón diferenciador  $3s = (3, 0, 0, -1/2)$

Al: electrón diferenciador  $3p = (3, 1, -1, -1/2)$

**8. Escribe una posible combinación de números cuánticos para: a) un orbital 1s; b) un electrón 1s; c) un orbital 4f; d) un electrón 4f.**

a) (1, 0, 0); b) (1, 0, 0, -1/2); c) (4, 3, 0); d) (4, 3, 0, -1/2)

**9. Escribe los números cuánticos de cada uno de los electrones del átomo de N.**

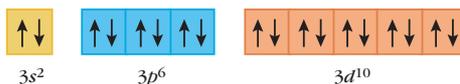
La configuración electrónica del N es:  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Los números cuánticos de todos sus electrones son:

(1, 0, 0, -1/2), (1, 0, 0, 1/2), (2, 0, 0, -1/2), (2, 0, 0, 1/2), (2, 1, -1, -1/2), (2, 1, 0, -1/2) y (2, 1, 1, -1/2).

Se observa que los  $3e^-$  del subnivel  $2p$  tienen los espines paralelos.

**10. ¿Cuántos electrones pueden ocupar los orbitales del tercer nivel energético? Indica la solución en forma de diagrama.**

En el tercer nivel electrónico ( $n = 3$ ) pueden alojarse, a lo sumo,  $18e^-$  ( $2n^2$ ):  $3s^2 3p^6 3d^{10}$ . En forma de diagrama será:



NOTA: Se supone que el enunciado de la actividad se refiere a un diagrama orbital.

**11. ¿En qué se diferencian los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ ? Explica brevemente qué les ocurre a estos orbitales cuando se encuentran en presencia de un campo magnético.**

Estos orbitales se diferencian en su orientación espacial y, por tanto, en el número cuántico  $m_l$ . En ausencia de campo magnético, los tres están degenerados; es decir, poseen la misma energía, pero, en presencia de un campo magnético externo se desdoblán; cada uno adquiere una energía diferente.

**12. ¿Por qué en un orbital atómico no puede haber más de dos electrones? Enuncia el principio en el que se basa este supuesto.**

Si en un orbital hubiera  $3e^-$ , dos de ellos tendrían los cuatro números cuánticos idénticos. Esto sería una violación del principio de exclusión de Pauli, que dice: «En un mismo átomo no pueden existir dos electrones con los valores de los cuatro números cuánticos iguales».

- 13. Escribe las configuraciones electrónicas del estado fundamental de las siguientes especies: Al, Al<sup>3+</sup>, S<sup>2-</sup>, Ag, Zn, Cd<sup>2+</sup>, Br, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Rb. Indica cuáles son diamagnéticas y cuáles paramagnéticas.**

Al:  $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^1$ , Al<sup>3+</sup>:  $1s^2 2s^2p^6$ , S<sup>2-</sup>:  $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6$ , Ag: [Kr]  $4d^{10} 5s^1$ , Zn: [Ar]  $3d^{10} 4s^2$ , Cd<sup>2+</sup>: [Kr]  $4d^{10}$ , Br: [Ar]  $3d^{10} 4s^2p^5$ , Cu<sup>+</sup>: [Ar]  $3d^{10}$ , Cu<sup>2+</sup>: [Ar]  $3d^9$  y Rb: [Kr]  $5s^1$ .

Diamagnéticas: Al<sup>3+</sup>, S<sup>2-</sup>, Zn, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>.

Paramagnéticas: Al, Ag, Br, Cu<sup>2+</sup>, Rb.

- 14. Razona si las siguientes configuraciones electrónicas, todas ellas para átomos neutros, corresponden al estado fundamental, a un estado excitado o si no son posibles: a) 2s<sup>1</sup>; b) 1s<sup>3</sup> 2s<sup>1</sup>p<sup>1</sup>; c) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>p<sup>1</sup>; d) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>d<sup>2</sup>.**

a) Es un estado excitado del H. b) No es posible (3e<sup>-</sup> en 1s). c) Es un estado excitado del Be. d) Es un estado excitado del Al.

- 15. El ion dipositivo de un elemento dado tiene la siguiente configuración electrónica: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>9</sup>.**

**¿De qué elemento se trata? Escribe su configuración electrónica en el estado fundamental.**

Un átomo neutro tendrá  $27 + 2 = 29e^-$ ; por tanto, se trata del elemento cobre, Cu. La configuración electrónica del estado fundamental es:



- 16. Dados los elementos fósforo, azufre y potasio, escribe para cada uno de ellos la configuración electrónica en notación simplificada de: a) su estado fundamental; b) el primer estado excitado; c) el ion más estable.**

a) P (Z = 15): [Ne]  $3s^2p^3$ , S (Z = 16): [Ne]  $3s^2p^4$  y K (Z = 19): [Ar]  $4s^1$

b) P: [Ne]  $3s^1p^4$ , S: [Ne]  $3s^1p^5$  y K: [Ar]  $3d^1$

c) P<sup>3-</sup>: [Ar], S<sup>2-</sup>: [Ar] y K<sup>+</sup>: [Ar]

NOTA: La elección del primer estado excitado es difícil. En general, debe obtenerse a partir de los correspondientes espectros atómicos.

- 17. Escribe la configuración electrónica de los elementos de la primera serie de transición interna. ¿A qué crees que es debido que todos los elementos de esta serie tengan sus propiedades químicas muy parecidas?**

Ce (Z = 58): [Xe]  $4f^26s^2$ , Pr (Z = 59): [Xe]  $4f^36s^2$ , Nd (Z = 60): [Xe]  $4f^46s^2$

Pm (Z = 61): [Xe]  $4f^56s^2$ , Sm (Z = 62): [Xe]  $4f^66s^2$ , Eu (Z = 63): [Xe]  $4f^76s^2$

Gd (Z = 64): [Xe]  $4f^75d^16s^2$ , Tb (Z = 65): [Xe]  $4f^96s^2$ , Dy (Z = 66): [Xe]  $4f^{10}6s^2$

Ho (Z = 67): [Xe]  $4f^{11}6s^2$ , Er (Z = 68): [Xe]  $4f^{12}6s^2$ , Tm (Z = 69): [Xe]  $4f^{13}6s^2$

Yb (Z = 70): [Xe]  $4f^{14}6s^2$  y Lu (Z = 71): [Xe]  $4f^{14}5d^16s^2$

Como los electrones internos de tipo *f* no contribuyen apreciablemente a las propiedades químicas, todos los elementos considerados se parecen químicamente entre sí.

**18. A partir de la Tabla Periódica, indica la valencia iónica más frecuente de los siguientes elementos: F, Cs, Cu, Ne, Al, Pb, S, Sr.**

F: -1; Cs: +1; Cu: +1 y +2; Ne: no tiene; Al: +3; Pb: +2 y +4; S: -2; Sr: +2

**19. Utilizando el Sistema Periódico, identifica:**

**a) Un elemento con propiedades químicas parecidas a las del estaño.**

**b) El halógeno del período tercero.**

**c) Un metal con configuración electrónica de la última capa  $6s^1$ .**

**d) El elemento del cuarto período que pertenece al grupo 17.**

a) Plomo, Pb. b) Cloro, Cl. c) Cesio, Cs. d) Bromo, Br.

**20. Indica, para cada uno de los siguientes elementos, si son representativos, de transición interna, metales, no metales o gases nobles: Ba, Na, S, O, K, Ca, Te, U, Co, Zn, Al, Ar.**

Ba: metal, representativo; Na: metal, representativo; S: no metal, representativo; O: no metal, representativo; K: metal, representativo; Ca: metal, representativo; Te: metaloide, representativo; U: metal de transición interna; Co: metal de transición; Zn: metal de transición; Al: metal, representativo; Ar: gas noble.

**21. Razona la veracidad o la falsedad de las siguientes proposiciones:**

**a) Los isótopos 23 y 24 del sodio tienen propiedades químicas parecidas.**

**b) Las especies  $\text{Na}^+$  y Na del isótopo 23 del sodio tienen propiedades parecidas.**

**c) El isótopo 24 del sodio tiene mayor número másico que el isótopo 23, luego su radio atómico también será mayor.**

a) *Verdadero.* Las propiedades químicas dependen de los electrones de valencia.

b) *Falso.* Sus propiedades químicas son muy diferentes (sin embargo, sus propiedades nucleares son idénticas).

c) *Falso.* El radio atómico depende de la corteza eléctrica. Como la carga del núcleo es igual y poseen los mismos electrones, los radios atómicos son iguales.

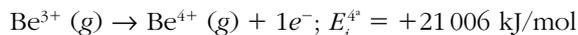
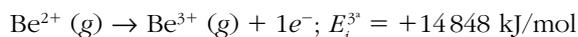
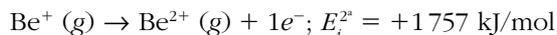
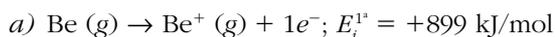
**22. ¿Por qué no se dispone de valores tabulados de radios covalentes para los gases nobles?**

Porque los gases nobles no forman, en general, compuestos covalentes. Recientemente, se han preparado algunos fluoruros y óxidos de Kr y Xe.

**23. Las sucesivas energías de ionización para el Be,  $Z = 4$ , expresadas en kJ/mol, son: 899, 1 757, 14 848 y 21 006.**

**a) Escribe las ecuaciones químicas que representan los sucesivos procesos de ionización.**

**b) Justifica el salto energético tan brusco al pasar de la segunda a la tercera energía de ionización.**



b) El  $\text{Be}^{2+}$  tiene configuración electrónica de gas noble; además, el siguiente electrón que se va a arrancar pertenece a una capa electrónica más interna que la de los dos primeros electrones eliminados.

**24. Utilizando los datos necesarios de la figura 28, calcula la energía necesaria para convertir 2,00 g de átomos de Li en estado gaseoso, en iones  $\text{Li}^+$ .**

$$2,00 \text{ g de Li} \times \frac{1 \text{ mol de } E_i}{6,94 \text{ g de Li}} \times \frac{520 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de Li ionizado}} = 149,9 \text{ kJ}$$

**25. Ordena las siguientes parejas de especies químicas de menor a mayor radio:  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}^+$ ;  $\text{O}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ;  $\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .**

$$r(\text{Li}^+) < r(\text{Li}); r(\text{O}) < r(\text{O}^{2-}); r(\text{S}) < r(\text{S}^{2-})$$

**26. Dados los elementos F, Na, Cs y Ne, justifica cuál de ellos tiene: a) mayor energía de ionización; b) mayor afinidad electrónica; c) mayor carácter metálico.**

a) Ne, por ser el gas noble del segundo período. b) F, por ser el halógeno del segundo período. c) Cs, por ser el metal alcalino del sexto período.

**27. Asigna, razonadamente, los siguientes valores de electronegatividad, según la escala de Pauling, 0,7 1,8 2,5 3,5, a los elementos O, C, Fe y Cs.**

$$\text{O: } 3,5; \text{C: } 2,5; \text{Fe: } 1,8; \text{Cs: } 0,7$$

**28. La afinidad electrónica del yodo es  $-295,9 \text{ kJ/mol}$ . ¿Qué significado tiene el signo menos? Calcula la energía que se desprende al ionizar 1,00 g de yodo en forma de gas monoatómico en su estado fundamental.**

El signo negativo indica que el proceso de captación del electrón es exotérmico; es decir, que se desprende energía.

$$1,00 \text{ g de I (g)} \times \frac{1 \text{ mol de I (g)}}{126,9 \text{ g}} \times \frac{295,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de I (g)}} = 2,33 \text{ kJ}$$

**29. El electrón diferenciador de un elemento dado tiene la siguiente combinación de números cuánticos: (4, 0, 0,  $-1/2$ ).**

a) ¿Qué clase de elemento es?

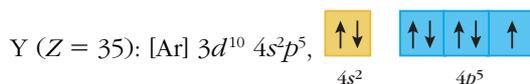
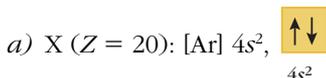
b) ¿En qué grupo y período se encontrará?

c) Escribe la posible configuración electrónica de dicho elemento.

- a) El electrón corresponde a un orbital  $4s$ . Por tanto, puede tratarse de K (metal alcalino) o de Ca (metal alcalinotérreo). En los otros apartados, supondremos que corresponde al K.
- b) Pertenece al cuarto período ( $n = 4$ ) y al grupo 1 (o I A).
- c) K ( $Z = 19$ ):  $[\text{Ar}] 4s^1$

**30. Dados los elementos X e Y, de números atómicos 20 y 35, respectivamente, se pide para cada uno de ellos:**

- a) Sus configuraciones electrónicas, utilizando la notación orbital y la notación simplificada.
- b) Una posible combinación de números cuánticos para su electrón diferenciador.
- c) La valencia iónica más probable.
- d) La clase de elemento que es: representativo, de transición, gas noble, etc.



- b) Para X,  $(4, 0, 0, 1/2)$ , y para Y,  $(4, 1, 0, 1/2)$
- c) Para X,  $+2$ , y para Y,  $-1$
- d) Ambos son representativos, X es un metal alcalinotérreo e Y es un halógeno.

**31. Disponemos de la siguiente información de dos elementos X e Y. El elemento X tiene la misma configuración electrónica que la especie  $\text{Ar}^+$ . Por otro lado, Y es un elemento del tercer período cuyo ion más frecuente tiene carga  $+2$ .**

- a) Indica de qué elementos se trata.
- b) Justifica cuál de ellos tendrá mayor carácter metálico.
- c) ¿Sería posible la existencia del ion  $\text{Ar}^+$  en un compuesto químico?
- a) La configuración electrónica del argón ionizado es:  $\text{Ar}^+ : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ . Por tanto, X es el cloro. Por otra parte, Y, el elemento del tercer período, cuyos iones tienen carga  $+2$ , es el magnesio.
- b) El magnesio tiene un carácter metálico mucho más acusado, pues está en el mismo período que el cloro, pero mucho más a la izquierda.
- c) No. La energía de ionización es tan alta que ningún proceso químico ordinario puede suministrarla. Los posibles compuestos no serían estables.

## Problemas de Selectividad

- 1. Indica las dos posibles combinaciones de números cuánticos para el electrón de valencia de los átomos de Na y K (dos combinaciones por elemento). ¿Cuál de estos elementos será más electropositivo? ¿Por qué?**

**Datos:** Números atómicos: Na = 11; K = 19.

*Propuesto en Castilla la Mancha, en 2006*

El átomo de Na está en el grupo IA (o grupo 1 según la IUPAC), por lo que tiene un electrón de valencia, y en el período 3.<sup>o</sup>; por tanto, dicho electrón estará en el orbital 3s. El potasio está en el mismo grupo, pero en el 4.<sup>o</sup> período; luego su electrón de valencia ocupará el orbital 4s.

Por tanto, las dos posibles combinaciones de números cuánticos, listados en el orden  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ , serán:

Na: (3, 0, 0, +1/2) o (3, 0, 0, -1/2)

K: (4, 0, 0, +1/2) o (4, 0, 0, -1/2)

El carácter electropositivo de un elemento viene dado por la mayor o menor tendencia a ceder su electrón (o electrones) más externo y convertirse en un ion positivo. En el K, su electrón de valencia está más alejado del núcleo que en el caso del Na, 4.<sup>a</sup> capa frente a 3.<sup>a</sup>, por lo que estará menos fuertemente atraído por él. Este hecho conlleva que el K sea más electropositivo al ser más fácil que pierda el citado electrón.

### 2. En base a la estructura electrónica:

- a) Deduce el tipo de enlace que se dará entre el elemento químico de número atómico 11 y el de número atómico 35.**
- b) Razona cuál de ellos será más electronegativo y cuál más oxidante.**
- c) Indica el número de electrones desapareados que presentarán ambos en su estado fundamental.**

*Propuesto en Navarra, en 2007*

- a) Teniendo en cuenta el orden de llenado de los orbitales (ver fig. 10 unidad 2 del libro del alumno), las configuraciones electrónicas en su estado fundamental de los elementos citados, A ( $Z = 11$ ) y B ( $Z = 35$ ), son:

A ( $Z = 11$ ):  $1s^2 2s^2p^6 3s^1$

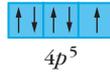
B ( $Z = 35$ ):  $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6d^{10} 4s^2p^5$

El elemento A (K) solo tiene un electrón en su última capa; es decir, tenderá a cederlo para así adquirir la configuración del gas noble más próximo. Será un metal.

Sin embargo, B (Br) tiene siete electrones en su última capa, por lo que tomará uno, alcanzando así configuración de gas noble; luego es un no metal.

Por tanto, el tipo de enlace será *iónico*: transferencia de electrones del metal al no metal con la consiguiente formación de iones de distinto signo eléctrico que se atraen (se unen) entre sí.

- b) Los conceptos de oxidante y electronegatividad los podemos asociar de una manera muy simple a la tendencia a tomar electrones que tiene un determinado átomo. Por tanto, será más electronegativo y más oxidante el elemento de  $Z = 35$ .
- c) El elemento A tiene un electrón desapareado,  $3s^1$ , y B, también uno. Para este último elemento es conveniente escribir la subcapa  $4p$  en notación orbital:



# 3 Enlace químico

## Actividades del interior de la unidad

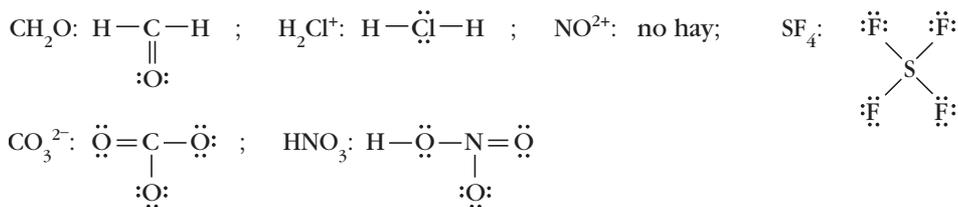
1. ¿Cuántos electrones hay que añadir o quitar a la suma de los de valencia de los átomos implicados para escribir las fórmulas de Lewis de las especies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ?

$\text{CO}_2$ :  $0e^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ : añadir  $2e^-$ ;  $\text{NO}_2^+$ : quitar  $1e^-$ ;  $\text{NH}_3$ :  $0e^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ : añadir  $3e^-$

2. ¿Es correcto afirmar que la regla del octeto exige que todos los átomos tienen que alcanzar ocho electrones de valencia?

No; la regla del octeto debe entenderse como la tendencia a alcanzar la configuración electrónica del gas noble más cercano, y el helio solo tiene  $2e^-$  de valencia.

3. Escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{NO}^{2+}$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HNO}_3$ .



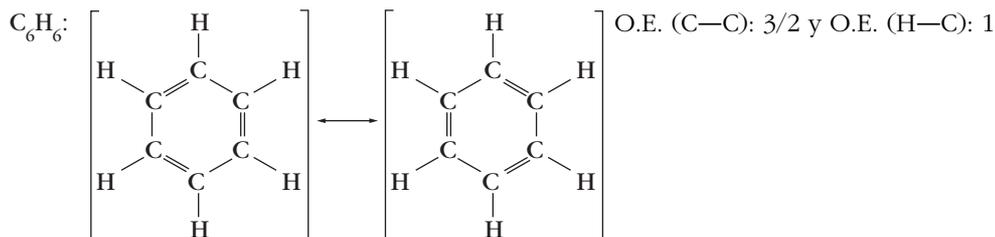
4. ¿Por qué se elige el nitrógeno como átomo central en el  $\text{NO}_2^-$ ?

Por dos razones: el N tiene una valencia covalente mayor que el O y, además, así se evita la unión  $-\text{O}-\text{O}-$ , que es poco frecuente.

5. Explica el concepto de orden de enlace fraccionario.

En la teoría original de Lewis no es posible; sin embargo, el concepto de **resonancia** permite que la unión entre dos átomos se realice con valores no enteros de pares de electrones.

6. Escribe las estructuras resonantes y obtén el orden de enlace en las especies:  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{NO}_2^-$ .



**7. ¿Pueden unirse dos átomos con un enlace doble en el cual los OM sean de tipo sigma,  $\sigma$ ?**

No. La geometría de los orbitales impide un solapamiento frontal doble. El segundo solapamiento es lateral, lo que origina un enlace de tipo  $\pi$ .

**8. Explica en qué se diferencia un enlace covalente ordinario de uno dativo.**

La diferencia está en cómo se forma el enlace. En el enlace ordinario, cada átomo aporta  $1e^-$  al enlace. En el enlace covalente dativo, un átomo aporta la pareja de electrones, y el otro, un orbital vacío donde alojarlos.

**9. La molécula de agua se forma en el proceso:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$  mediante enlace covalente coordinado. ¿Significa esto que los dos enlaces O—H del agua no son idénticos?**

No. Una vez formado, un enlace dativo no es diferenciable de uno covalente ordinario. Los dos enlaces O—H del agua son idénticos.

**10. Para la molécula CO, la longitud del enlace C—O, ¿será mayor o menor de 120 pm?**

Un enlace doble C=O tiene una longitud de 121 pm. Como en la molécula de CO el enlace es triple, la longitud de enlace será más corta y, por tanto, menor de 120 pm.

**11. La longitud del enlace C—C en el benceno es de 139 pm. Escribe su estructura de Lewis óptima y justifica la longitud de enlace experimental.**

El enlace C—C del benceno es intermedio entre el simple y el doble:



Por tanto, la longitud del enlace es intermedia entre la del enlace simple, 154 pm, y la del enlace doble, 133 pm.

**12. Calcula, en eV, la energía necesaria para separar los cinco átomos de una molécula de metano,  $CH_4$ .**

Para separar los cinco átomos del metano,  $CH_4$ , debemos romper 4 enlaces H—C. Tomando el valor de la tabla 2 del texto, será:  $4 \times 414 = 1656$  kJ/mol. Ahora pasamos este valor a eV/molécula:

$$1656 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} \times \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 17,2 \text{ eV}$$

**13. Justifica por qué los semiconductores conducen mejor la corriente eléctrica en caliente que en frío.**

Un aumento de temperatura provoca que pasen más electrones a la banda de conducción; por eso hay más portadores de carga (electrones negativos y huecos positivos) y crece la conductividad.

**14. ¿Es correcto pensar que cerca de 0 K el Si y el Ge son aislantes?**

Sí. A 0 K no hay electrones en la banda de conducción y, por tanto, el Si y el Ge son aislantes.

**15. Ordena razonadamente el punto de fusión de los compuestos iónicos: LiF, MgO, KF, CaS y CaCl<sub>2</sub>.**

El punto de fusión depende de la energía reticular, y esta, a su vez, depende fundamentalmente, y por este orden, de la carga de los iones y del tamaño iónico. Por tanto, el orden teórico será:



NOTA: En la práctica, CaCl<sub>2</sub> tiene un punto de fusión anormalmente bajo, menor que LiF y KF.

**16. ¿Cuáles de las siguientes sustancias se disuelven en agua: SiO<sub>2</sub>, NaBr, Hg, CaCl<sub>2</sub>?**

SiO<sub>2</sub>: cristal covalente. No se disuelve.

NaBr: sólido iónico. Sí se disuelve.

Hg: metal. No se disuelve.

CaCl<sub>2</sub>: sólido iónico. Sí se disuelve.

**17. Indica cuáles de estos sólidos son conductores eléctricos: NaCl, C (diamante), Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb y C (grafito).**

NaCl: sólido iónico. No conduce.

Cu: metal. Sí conduce.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: cristal covalente. No conduce.

Pb: metal. Sí conduce.

C (grafito): cristal covalente en capas. Sí conduce en paralelo a los planos del cristal (es un caso excepcional).

## Actividades del final de la unidad

1. Escribe los símbolos de Lewis para los siguientes átomos e iones:

a)  $\text{Ca}^{2+}$  ; b)  $\text{Sb}$  ; c)  $\text{Ga}$  ; d)  $\text{S}^{2-}$

a)  $\text{Ca}$  ; b)  $\cdot\ddot{\text{S}}\text{b}\cdot$  ; c)  $\cdot\dot{\text{G}}\text{a}\cdot$  ; d)  $:\ddot{\text{S}}:$

2. Mediante símbolos de Lewis, representa la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar iones estables:

a)  $\text{K}$  y  $\text{Br}$  ; b)  $\text{Mg}$  y  $\text{Cl}$  ; c)  $\text{Ca}$  y  $\text{O}$  ; d)  $\text{Al}$  y  $\text{F}$

a)  $\text{K}\cdot + \cdot\ddot{\text{Br}}: \rightarrow [\text{K}]^+ [\text{:}\ddot{\text{Br}}:]^-$  ; b)  $:\ddot{\text{Cl}}\cdot + \cdot\text{Mg}\cdot + \cdot\ddot{\text{Cl}}: \rightarrow [\text{:}\ddot{\text{Cl}}:]^- [\text{Mg}]^{2+} [\text{:}\ddot{\text{Cl}}:]^-$  ;

c)  $\text{Ca}\cdot + \ddot{\text{O}}: \rightarrow [\text{Ca}]^{2+} [\text{:}\ddot{\text{O}}:]^{2-}$  ; d)  $3 \text{:}\ddot{\text{F}}\cdot + \cdot\text{Al}\cdot \rightarrow [\text{:}\ddot{\text{F}}:]^- [\text{Al}]^{3+} [\text{:}\ddot{\text{F}}:]^-$   
 $[\text{:}\ddot{\text{F}}:]^-$

3. ¿Cuáles de los siguientes iones monoatómicos no tienen configuración de gas noble?

a)  $\text{Rb}^+$  ; b)  $\text{Cr}^{3+}$  ; c)  $\text{Pb}^{2+}$  ; d)  $\text{I}^-$  ; e)  $\text{P}^{3-}$

$\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  no tienen configuración de gas noble.

4. ¿Cuántos electrones de valencia hay, en total, disponibles en las siguientes especies?

a)  $\text{HNO}_2$  ; b)  $\text{N}_2\text{O}$  ; c)  $\text{NH}_4^+$  ; d)  $\text{SO}_4^{2-}$  ; e)  $\text{AlCl}_3$

a)  $\text{HNO}_2$ :  $1 + 5 + 2 \times 6 = 18$  ; b)  $\text{N}_2\text{O}$ :  $2 \times 5 + 6 = 16$  ; c)  $\text{NH}_4^+$ :  $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$  ;

d)  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $6 + 4 \times 6 - 2 = 28$  ; e)  $\text{AlCl}_3$ :  $3 + 3 \times 7 = 24$

5. Por medio de símbolos de Lewis, muestra cómo se unen los átomos para formar los compuestos  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCN}$ .

$\text{PH}_3$ :  $\text{H}:\ddot{\text{P}}:\text{H}$  ;  $\text{CO}_2$ :  $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$  ;  $\text{HCN}$ :  $\text{H}:\text{C}::\text{N}$   
 $\text{H}$

6. Escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto para las especies:

a)  $\text{HPO}_3^{2-}$  ; b)  $\text{COF}_2$  ; c)  $\text{ClO}_3^-$  ; d)  $\text{SbBr}_3$  ; e)  $\text{N}_3^-$

a)  $\text{HPO}_3^{2-}$ :  $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ | \\ :\ddot{\text{O}}-\text{P}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ \text{H} \end{array}$  ; b)  $\text{COF}_2$ :  $\begin{array}{c} :\ddot{\text{F}}-\text{C}-\ddot{\text{F}}: \\ || \\ :\text{O}: \end{array}$

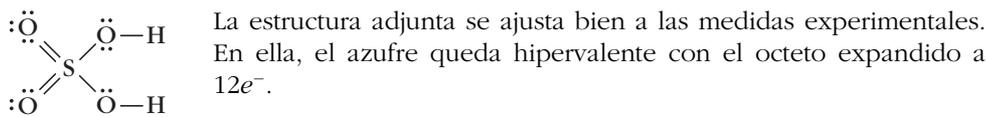
c)  $\text{ClO}_3^-$ :  $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ :\text{O}: \end{array}$  ; d)  $\text{SbBr}_3$ :  $\begin{array}{c} :\ddot{\text{Br}}-\ddot{\text{Sb}}-\ddot{\text{Br}}: \\ | \\ :\text{Br}: \end{array}$

e)  $\text{N}_3^-$ :  $\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{N}}$

**7. Explica de forma razonada la validez de la siguiente frase: «La estructura de Lewis nos muestra la forma geométrica molecular».**

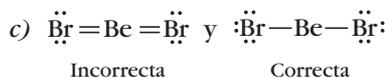
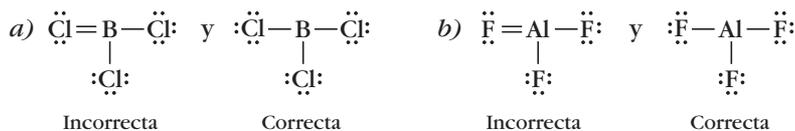
Es gravemente incorrecta. La teoría de Lewis indica la estructura interna de la molécula; es decir, el esqueleto, pero no da ninguna información geométrica.

**8. En la molécula de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , se sabe que los dos enlaces del S con los O terminales son iguales y más cortos que los enlaces con los O unidos al H. Escribe una estructura de Lewis del ácido sulfúrico que justifique este comportamiento, teniendo en cuenta que el azufre puede ser hipervalente.**



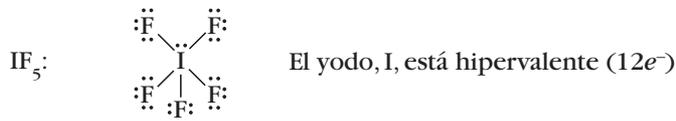
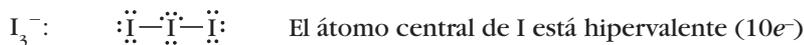
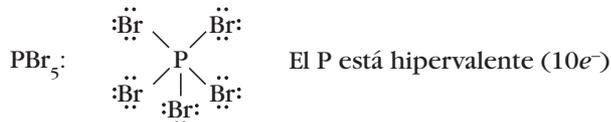
**9. Para las siguientes especies, escribe fórmulas de Lewis que cumplan la regla del octeto (inadecuadas) y fórmulas de Lewis con el átomo central hipovalente (adecuadas):**

**a)  $BCl_3$  ; b)  $AlF_3$  ; c)  $BeBr_2$**



**10. Escribe estructuras de Lewis e identifica, en cada caso, el átomo con octeto expandido en:**

**a)  $XeF_2$  ; b)  $PBr_5$  ; c)  $AlF_6^{3-}$  ; d)  $I_3^-$  ; e)  $IF_5$**



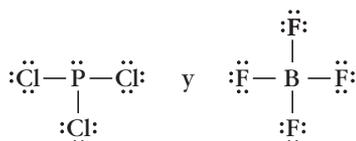
**11. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas no pueden existir? ¿Por qué?:**

a)  $\text{PCl}_3$  ; b)  $\text{NF}_5$  ; c)  $\text{BCl}_4$  ; d)  $\text{BF}_4^-$

b)  $\text{NF}_5$ : El nitrógeno no puede quedar hipervalente, así que esa molécula no existe.

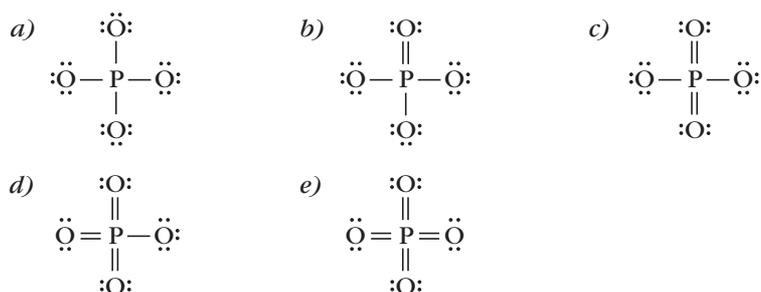
c)  $\text{BCl}_4$ : Tiene un número impar de electrones y, en general, esas moléculas son inestables.

$\text{PCl}_3$  y  $\text{BF}_4^-$  son especies correctas:

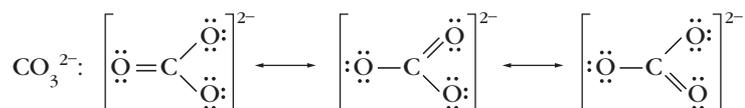


**12. Escribe todas las fórmulas de Lewis posibles para el ion fosfato, permitiendo que el fósforo tenga el octeto expandido.**

Como el fósforo puede ser hipervalente, son posibles las siguientes estructuras para el ion fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ .



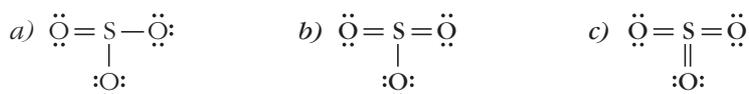
**13. Escribe las tres fórmulas resonantes del ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , y calcula el orden de cada enlace C—O.**



Los tres enlaces C—O son idénticos, y su orden de enlace es  $4/3$ .

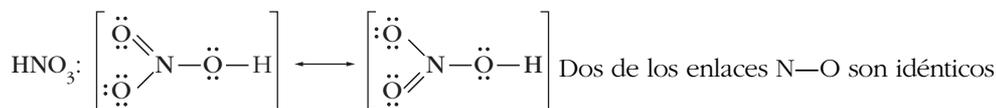
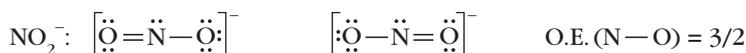
**14. Como el azufre puede ser hipervalente, son posibles varias fórmulas de Lewis para el  $\text{SO}_3$ . Escríbelas todas y razona cuál es la óptima, sabiendo que se trata de la única para la cual no hay resonancia.**

Las posibles estructuras para el  $\text{SO}_3$  son:



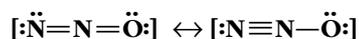
La óptima es la c), que es la única que no presenta resonancia.

15. Escribe las fórmulas resonantes para las especies  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{HNO}_3$ . ¿Cuál es el orden de cada enlace?



y su orden de enlace es 3/2. El otro enlace N—O es simple; y el enlace O—H es simple.

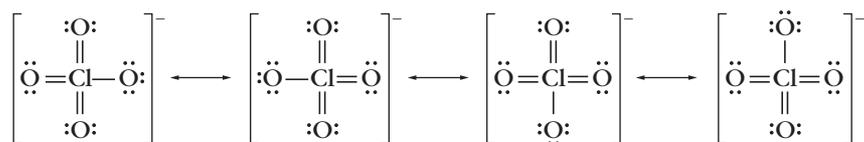
16. El óxido nitroso,  $\text{N}_2\text{O}$ , se emplea como anestésico. Su estructura de Lewis óptima es:



¿Es especial esta resonancia? ¿Contribuyen por igual las dos formas resonantes? ¿Cuáles serán los órdenes de los enlaces?

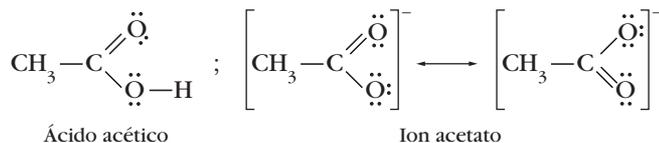
Sí, es una resonancia especial, porque las dos estructuras resonantes no son equivalentes; por tanto, no tienen por qué contribuir por igual al híbrido de resonancia final. El enlace N—N es intermedio del doble y el triple, y el enlace N—O es intermedio del simple y el doble. La fórmula resonante  $[\ddot{\text{N}}-\text{N}\equiv\text{O}]$  no se tiene en cuenta por ser menos probable que las otras dos.

17. Para el ion perclorato,  $\text{ClO}_4^-$ , se sabe que la mejor estructura de Lewis es la que contiene tres enlaces dobles  $\text{Cl}=\text{O}$ . Esta estructura es aceptable, porque el cloro puede tener octeto expandido. Escríbela, junto con sus posibles formas resonantes, y razona si todos los enlaces Cl—O serán idénticos. En cualquier caso, ¿cuál es el orden de dichos enlaces?



Todos los enlaces Cl—O son idénticos, y O.E. (Cl—O) = 7/4.

18. En la molécula de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , los enlaces C—O no son iguales; sin embargo, esos mismos enlaces sí son idénticos en el ion acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Escribe las fórmulas de Lewis de ambas especies y justifica este comportamiento. ¿Cuál es el orden de los enlaces C—O en cada caso?



En el ácido acético, un enlace C—O es doble, y el otro, simple. En el ion acetato, los dos enlaces son idénticos, y su O.E. es 3/2.

19. Demuestra, por medio de la resonancia, que las estructuras de Lewis para el  $\text{CO}_2$ :



son realmente idénticas.

La estructura  $:\text{O}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}:$  tendría una estructura resonante equivalente,  $:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$ . La combinación de ambas da un híbrido de resonancia, que es  $\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$ .

20. Según la TOM, la molécula  $\text{He}_2$  no existe, ya que los electrones se repartirían entre el OM enlazante (favorable) y el OM antienlazante (desfavorable), y el efecto total no produciría enlace. Pero ¿podrían existir las especies  $\text{HHe}$ ,  $\text{HHe}^+$ ,  $\text{He}_2^+$  y  $\text{He}_2^{2+}$ ? ¿Cuáles serían más estables?

Las especies  $\text{HHe}^+$  y  $\text{He}_2^{2+}$  tienen un enlace covalente simple, porque comparten un par de electrones en el orbital molecular enlazante y ninguno en el antienlazante. En las especies  $\text{HHe}$  y  $\text{He}_2^+$ , hay  $1e^-$  en el OM antienlazante, y el orden de enlace es solo  $1/2$ . Por tanto, las especies  $\text{HHe}^+$  y  $\text{He}_2^{2+}$  serán más estables.

21. Obtén, de forma razonada, las valencias covalentes de los elementos O, As, Kr, N, S, Br y F.

O: 2 ; As: 3 y 5 ; Kr: 0 ; N: 3 ; S: 2, 4 y 6 ; Br: 1, 3, 5 y 7 ; F: 1

Los elementos del segundo período (O, N y F) solo tienen una valencia covalente. Los del tercero y cuarto (As, S y Br) pueden proporcionar electrones a los subniveles  $d$  vacíos.

22. ¿Por qué existe el pentacloruro de fósforo y no existe el pentacloruro de nitrógeno?

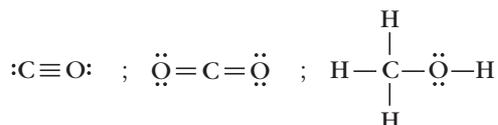
El P puede ser hipervalente, porque es un elemento del tercer período: tiene valencias 3 y 5. El N, elemento del segundo período, solo tiene valencia 3.

23. ¿Puede existir solapamiento lateral entre un OA de tipo  $s$  y otro de tipo  $p$ ? ¿Por qué?

No. En tal caso, el orbital  $s$  solaparía por igual con los dos lóbulos del orbital  $p$ . La mecánica cuántica demuestra que, si eso sucede, no se forma enlace.

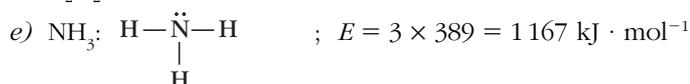
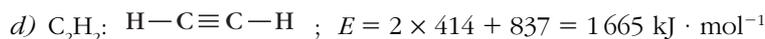
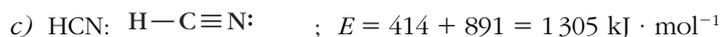
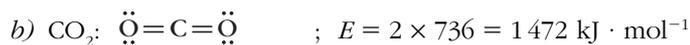
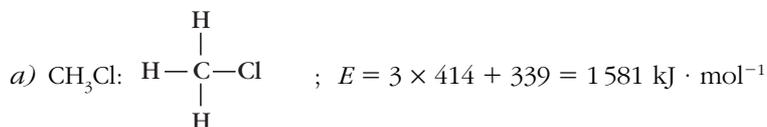
24. Tomando como referencia la actividad 13, razona si los enlaces C—O del ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , son más largos o más cortos que los presentes en las moléculas de CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Las fórmulas de Lewis de CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  son, respectivamente:



Como en el ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , los enlaces tienen un orden de  $4/3$ , los enlaces C—O del carbonato son más cortos que el enlace C—O del metanol, pero más largos que los enlaces C—O del CO y del  $\text{CO}_2$ .

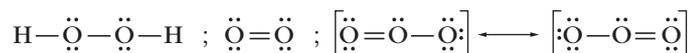
25. Determina, consultando la tabla 2, la energía necesaria para romper todos los enlaces presentes en las moléculas: a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; b)  $\text{CO}_2$ ; c)  $\text{HCN}$ ; d)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; e)  $\text{NH}_3$ .



26. Las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (fig. 6 del texto),  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ , presentan enlace O—O.

Ordena, del más largo al más corto, los enlaces entre átomos de oxígeno presentes en esas moléculas.

Las estructuras de Lewis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  son, respectivamente:

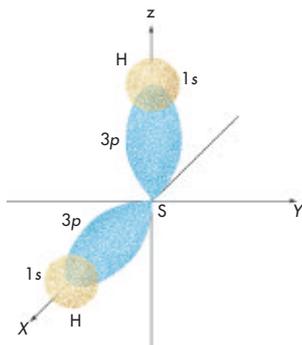
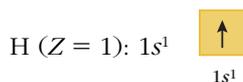
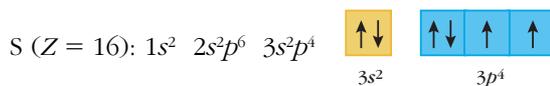


Por tanto, los O.E. para O—O son: 1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 2 ( $\text{O}_2$ ) y 3/2 ( $\text{O}_3$ ).

El enlace O—O más largo es el del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , después tendríamos el del  $\text{O}_3$ , y finalmente, el más corto, es el del  $\text{O}_2$ .

27. Representa gráficamente la formación de la molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  por solapamiento de los orbitales atómicos del azufre y del hidrógeno.

¿Qué simetría tienen los enlaces formados?



Los dos enlaces son de tipo  $\sigma$ , debido al solapamiento frontal de dos orbitales  $3p$  semilleros del azufre con sendos orbitales  $1s$  de átomos de hidrógeno.

**28. A partir de las electronegatividades, coloca en orden creciente de polaridad los enlaces: Si—H, C—O, F—H, Cl—C, N—N, Hg—Cl, Li—F.**

A partir de la figura 31 de la unidad 2, obtenemos:

$$0 (\text{N—N}) < 0,3 (\text{Si—H}) < 0,5 (\text{Cl—C}) < 1 (\text{C—O}) < 1,1 (\text{Hg—Cl}) < 1,9 (\text{F—H}) < 3 (\text{Li—F})$$

**29. Calcula el momento dipolar que crean dos cargas iguales, pero de signo opuesto, cuyo valor numérico es la cuarta parte de la carga electrónica, separadas una distancia de 2 Å. (Expresa el resultado en C · m y Debyes).**

El momento dipolar,  $\vec{\mu}$ , se calcula con la expresión:  $\vec{\mu} = \vec{q} \cdot \vec{d}$ . Tomando solo el valor numérico, tendremos:

$$\mu = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{4} \times 2 \text{ \AA} \times \frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} = 8,01 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

que en Debyes se convierte en:

$$\mu = 8,01 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \times \frac{1 \text{ D}}{3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}} = 2,4 \text{ D}$$

**30. Calcula la energía que se desprende cuando se forma un mol de pares iónicos Na<sup>+</sup>F<sup>-</sup> (g) a partir de los átomos neutros aislados empleando los siguientes datos:**

- **Energía de ionización del Na: +5,14 eV/átomo**
- **Afinidad electrónica del F: -3,40 eV/átomo**
- **Energía reticular del NaF(s): 923 kJ/mol**

Tomamos como referencia la figura 13 del texto.

La formación de 1 mol de cationes y 1 mol de aniones aislados exige la energía:

$$E_1 = (5,14 - 3,40) \frac{\text{eV}}{\text{átomo}} \times \frac{1,6 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}}{1 \text{ eV}} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La energía potencial eléctrica que corresponde a un par iónico se calcula por medio de la expresión:

$$E = K_{\text{vacío}} \cdot \frac{q_+ \cdot q_-}{r}$$

donde  $q_+$  y  $q_-$  son las cargas de los iones, y  $r = r_+ + r_-$ , la separación de los núcleos.

Sustituimos, utilizando unidades del S.I., y nos queda:

$$E = 9 \cdot 10^9 \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19}) \times (-1,6 \cdot 10^{-19})}{(95 + 136) \cdot 10^{-12}} = -9,97 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Y ahora calculamos el valor para un mol de pares iónicos:

$$E_2 (\text{mol de pares iónicos}) = -9,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{10^3} = -600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La energía pedida es:

$$E = E_1 + E_2 = 168 - 600 = -432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como se aprecia, no necesitamos el dato de la energía reticular.

**31. En cada una de las siguientes parejas de sólidos iónicos, indica razonadamente cuál tiene menor y cuál mayor energía reticular:**

**a) NaF y KF ; b) MgO y MgCl<sub>2</sub> ; c) CaO y CsI**

La energía reticular depende principalmente de dos factores, por este orden: la carga de los iones y el tamaño iónico. Teniendo esto en cuenta, el orden creciente de la energía reticular en cada pareja es:

a) KF < NaF ; b) MgCl<sub>2</sub> < MgO ; c) CsI < CaO

**32. Considerando los siguientes sólidos iónicos, CaS, LiF, LiBr y CaO:**

**¿Cuál tendrá el punto de fusión más bajo? ¿Y el más alto?**

De forma general, el punto de fusión de un sólido iónico depende de la energía reticular. Así pues, suponiendo el cumplimiento de este criterio, será:

p.f. (BrLi) < p.f. (LiF) < p.f. (CaS) < p.f. (CaO)

**33. Los radios iónicos del Ca<sup>2+</sup> y el O<sup>2-</sup> son 99 pm y 140 pm, respectivamente.**

**¿Qué tipo de red iónica tendrá el CaO cuando esté cristalizado? ¿Cuáles serán los índices de coordinación?**

Como el cociente  $r_+/r_- = 99/140 = 0,707$ , el tipo de red iónica será como la del NaCl (véase figura 15 del libro del alumno). En este tipo de red, el índice de coordinación es 6:6.

**34. Si añadimos un poco de arsénico al silicio, ¿por qué aumenta notablemente su conductividad?**

Cada átomo de arsénico añadido aporta un electrón extra, ya que los átomos de As tienen  $5e^-$  de valencia, y los de Si, solo  $4e^-$ .

Esos electrones extra contribuyen a la conducción, porque acceden fácilmente a la banda de conducción. Esta técnica se denomina «dopado» del Si.

**35. Explica la causa por la que los metales emiten electrones cuando se calientan y los sólidos iónicos y covalentes no lo hacen.**

Los metales tienen una nube o mar de electrones casi libres que se mueven por todo el cristal metálico. Estos electrones son expulsados del metal si reciben un aporte suficiente de energía en forma de calor o de luz. En los sólidos iónicos y covalentes no hay electrones libres, sino que están firmemente ligados por enlaces iónicos o covalentes.

**36. ¿Qué tipo de sustancia se forma en las uniones de los elementos Li, O y F consigo mismos? ¿Y unos con otros?**

**De todos ellos, ¿cuáles son sólidos a temperatura ambiente?**

Los átomos de litio se unen entre sí por medio de enlace metálico, dando lugar a un sólido metálico.

Los átomos de oxígeno y flúor se unen por enlace covalente para dar moléculas, O<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>; por tanto, en condiciones normales son gases.

El litio forma compuestos iónicos tanto con O como con F, de fórmulas empíricas  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{LiF}$ . Son sólidos en condiciones normales.

El flúor y el oxígeno forman moléculas del tipo  $\text{OF}_2$ ; esta sustancia molecular es gaseosa en condiciones normales.

**37. ¿A qué se debe que las sustancias más densas sean metales?**

Es debido a dos razones:

- a) Todos los elementos pesados del Sistema Periódico,  $Z > 54$ , son metales, salvo el radón, que es un gas. La masa se concentra en el núcleo del átomo y no afecta al volumen, que depende de la corteza electrónica.
- b) La estructura interna de los metales es la más compacta posible; es decir, los átomos aprovechan el espacio disponible mejor que en los sólidos iónicos y covalentes.

**38. ¿A cuál de las sustancias siguientes, fluoruro de litio, oro, grafito, azufre y cobre, disuelve el mercurio?**

El mercurio es un metal. Por tanto, disolverá sólo a otros metales o metaloides. Por tanto, de las sustancias propuestas, disuelve oro y cobre.

**39. ¿Cuáles de los sólidos, Sn,  $\text{SiO}_2$ , NaCl, y Al, son conductores? ¿Y si están fundidos?**

Conducen la corriente, en estado sólido, el estaño y el aluminio. Si están fundidos, a los dos anteriores se une el cloruro de sodio.

**40. Ordena de forma creciente, según su dureza, las siguientes sustancias: Mg,  $\text{SiO}_2$  (cuarzo), KCl y C (diamante).**

$\text{Mg} < \text{KCl} < \text{cuarzo} < \text{diamante}$ . El más blando es el magnesio, que es un metal. Luego, el cloruro de potasio, que es un sólido iónico. Y, finalmente, el cuarzo y diamante, cristales covalentes, son los más duros. El diamante es la sustancia de dureza más alta (10 en la escala de Mohs).

## Problemas de Selectividad

**1. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones sobre el butano y el nitrato potásico:**

- a) Formúlalos e indica si son solubles en agua.**
- b) ¿Qué tipo de enlace hay en cada molécula? ¿Qué tipo de interacciones intermoleculares se dan en cada uno de estos compuestos?**
- c) ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente?**

*Propuesto en Islas Baleares, en 2006*

a) El butano tiene de fórmula molecular  $C_4H_{10}$ , y el nitrato de potasio,  $KNO_3$ . El agua es un disolvente polar, por lo que sólo disolverá a compuestos iónicos o polares.

Según esto, el butano, al ser un compuesto covalente formado por moléculas apolares, no será soluble en agua. Por el contrario, el nitrato de potasio, al ser un compuesto iónico sí será soluble en agua.

b) Tal y como hemos señalado en el apartado anterior, en el butano, el enlace entre C y H es de tipo *covalente*. En el caso del  $KNO_3$  nos encontramos dos tipos de enlace. Por un lado, las uniones entre N y O son de tipo covalente, dando la estructura  $NO_3^-$ , que se une mediante enlace *iónico* al ion  $K^+$ .

Debemos indicar que los compuestos iónicos no están constituidos por moléculas, sino por iones que se agrupan de forma rígida en una estructura cristalina tridimensional.

En cuanto a las interacciones moleculares solo podemos hablar de ellas en el butano. Al ser una molécula apolar, las fuerzas intermoleculares son del tipo *Van der Waals de dispersión*.

c) El estado de agregación depende de la intensidad de las fuerzas que mantienen unidas a las entidades elementales que constituyen la sustancia. En el caso del butano dichas fuerzas son de Van der Waals de dispersión, que son muy débiles, salvo que el tamaño molecular sea apreciable. Por tanto, será un gas.

En el nitrato de potasio, las entidades elementales son iones, que se atraen de forma intensa. De aquí el que se presente en la naturaleza como un sólido.

**2. Razona si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:**

- a) Los compuestos covalentes conducen la corriente eléctrica.**
- b) Los sólidos covalentes tienen puntos de fusión y ebullición elevados.**
- c) Todos los compuestos iónicos, disueltos en agua, son buenos conductores de la corriente eléctrica.**
- d) Los compuestos covalentes polares son solubles en disolventes polares.**

*Propuesto en Castilla - La Mancha, en 2008*

- a) Falso.* Para que una sustancia conduzca la corriente eléctrica ha de tener cargas eléctricas que puedan moverse (electrones en los metales o iones en los compuestos iónicos cuando están fundidos o en disolución). Este no es el caso de los compuestos covalentes; de ahí el hecho de que no conduzcan la corriente eléctrica.
- b) Verdadero.* La respuesta va condicionada a que hablemos de sólidos reticulares o cristales covalentes y no de sólidos moleculares.
- c) Verdadero.* Según lo que hemos expuesto en el apartado *a*).
- d) Verdadero.* Como sabemos por el aforismo «semejante disuelve a semejante», los compuestos polares son solubles en disolventes polares porque las interacciones soluto-disolvente son del mismo tipo.

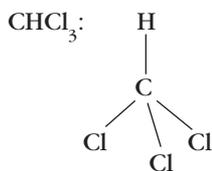
# 4 Moléculas y fuerzas intermoleculares

## Actividades del interior de la unidad

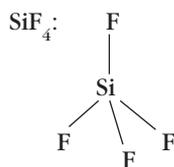
### 1. ¿Por qué en la tabla 1 no hemos hecho mención a moléculas del tipo AB?

Las moléculas diatómicas son siempre lineales, tengan o no pares de electrones no enlazados. Por eso no hace falta incluirlas. Recuérdese que la geometría molecular depende de la posición de los núcleos, y dos núcleos siempre están en línea.

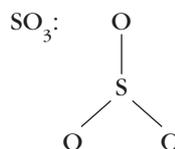
### 2. Predice la geometría de las siguientes moléculas o iones a partir del modelo RPECV: $\text{CHCl}_3$ ; $\text{SiF}_4$ ; $\text{SO}_3$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ .



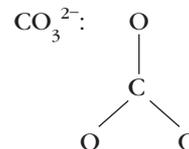
Tetraédrica



Tetraédrica



Plana trigonal

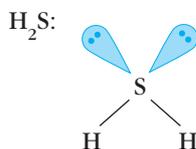


Plana trigonal

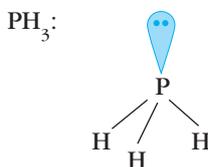
### 3. Una forma de predecir la geometría de una molécula es compararla con otra isoelectrónica de geometría conocida. Según esto, y a la vista de las dos actividades anteriores, ¿qué geometría es de esperar que presente el ion $\text{SiO}_3^{2-}$ ?

El ion  $\text{SiO}_3^{2-}$  es isoelectrónico, en lo referente a electrones de valencia, con el ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ ; por tanto, la geometría es plana trigonal.

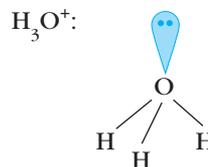
### 4. Predice la geometría de las siguientes moléculas o iones a partir del modelo RPECV: $\text{H}_2\text{S}$ ; $\text{PH}_3$ ; $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Angular



Pirámide trigonal



Pirámide trigonal

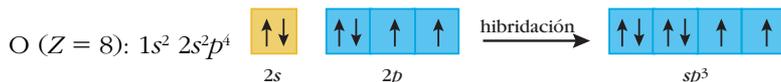
### 5. Expón brevemente las analogías y las diferencias entre el método RPECV y la teoría de hibridación.

Ambos métodos tienen como finalidad encontrar o justificar la geometría molecular. Sin embargo, el método RPECV es cualitativo, basado en consideraciones electrostáticas simples, mientras que la teoría de la hibridación forma parte de los métodos cuánticos y conduce a resultados cuantitativos.

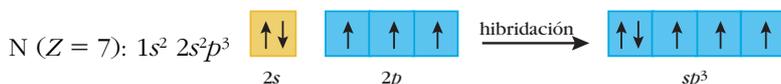
En general, se puede decir que el método RPECV permite hacer predicciones aproximadas, y que la teoría de la hibridación se ocupa, más bien, de encontrar justificaciones teóricas a la geometría ya conocida.

## 6. Explica el tipo de hibridación propuesto para el átomo central en las moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NH}_3$ ; $\text{PF}_3$ ; $\text{HgCl}_2$ .

$\text{H}_2\text{O}$ : La fórmula de Lewis es  $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ . Como el átomo central tiene cuatro pares de electrones (dos enlazados y dos no enlazados), la hibridación propuesta es  $sp^3$ :

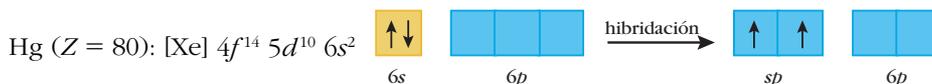


$\text{NH}_3$ : La fórmula de Lewis es  $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ . También se propone hibridación  $sp^3$ :



$\text{PF}_3$ : La situación es análoga al  $\text{NH}_3$ ; por tanto, hibridación  $sp^3$ .

$\text{HgCl}_2$ : La fórmula de Lewis es  $:\ddot{\text{Cl}}-\text{Hg}-\ddot{\text{Cl}}:$ , que no cumple la regla del octeto, porque el mercurio es un metal de transición. Se propone hibridación  $sp$ :



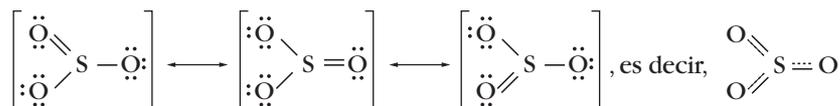
## 7. ¿Cómo se puede justificar, a partir de la teoría de hibridación, la distinta estructura del C diamante y la del C grafito?

En el diamante, cada carbono emplea hibridación  $sp^3$  y se une a otros cuatro carbonos con geometría de tipo tetraédrico.

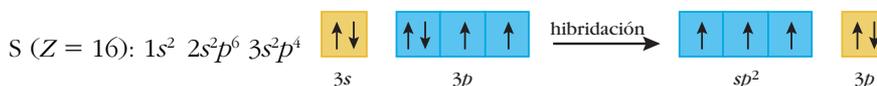
En el caso del grafito, cada carbono emplea hibridación  $sp^2$  y se une a tres carbonos, dando lugar a capas planas de átomos de carbono. Estas láminas están débilmente unidas entre sí y se deslizan fácilmente.

## 8. Justifica, a partir de la teoría de hibridación, la geometría triangular plana del trióxido de azufre.

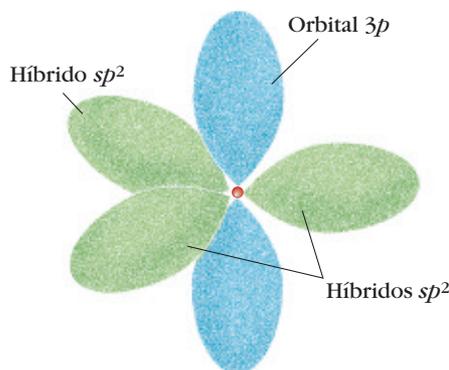
La fórmula de Lewis para el  $\text{SO}_3$  que cumple la regla del octeto es:



El átomo central de azufre no tiene pares de electrones solitarios. Se propone hibridación  $sp^2$  para el azufre:



Los híbridos  $sp^2$  forman enlaces  $\sigma$  con los átomos de oxígeno. El par de electrones del orbital  $3p$  sin hibridar forma un enlace  $\pi$  deslocalizado a los cuatro átomos con orbitales  $p$  vacíos de los oxígenos:



**9. Dado el compuesto:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ , indica el tipo de hibridación que utiliza cada átomo de carbono.**

El carbono-1 y el carbono-2 (los átomos unidos por enlace doble) presentan hibridación  $sp^2$ .

El carbono-3 presenta hibridación  $sp^3$ .

El carbono-4 y el carbono-5 (los átomos unidos por enlace triple) presentan hibridación  $sp$ .

**10. Dada la molécula:  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ , indica:**

**a) El tipo de orbitales que utiliza C, Cl y H para formar la molécula.**

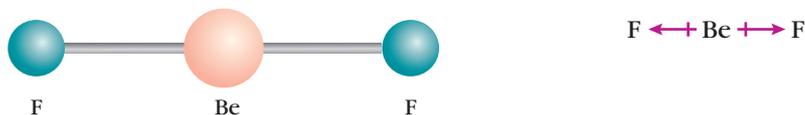
Los dos átomos de carbono utilizan los orbitales  $2s$  y  $2p$  para, mediante hibridación  $sp^2$ , formar enlaces con los átomos de carbono, cloro o hidrógeno. Los átomos de cloro utilizan un orbital  $3p$  para formar enlaces con los átomos de carbono. El átomo de hidrógeno utiliza su orbital  $1s$  para formar su enlace con un átomo de carbono.

**b) El tipo de enlaces,  $\sigma$  y  $\pi$ , presentes en la molécula y de qué orbitales atómicos proceden.**

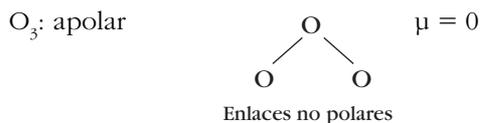
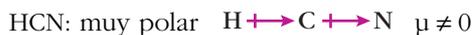
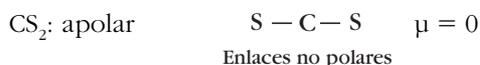
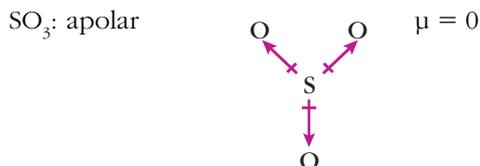
Los dos átomos de carbono presentan hibridación  $sp^2$ . Cada uno de los tres orbitales  $sp^2$  del carbono-1 forma un enlace  $\sigma$  con, respectivamente, un orbital  $sp^2$  del otro átomo de carbono y un orbital  $3p$  de cada uno de los dos átomos de cloro. Además, el orbital  $2p$  (que no participó en la hibridación) forma un enlace  $\pi$  con otro orbital  $2p$  del otro átomo de carbono. Los tres orbitales híbridos  $sp^2$  del carbono-2 forman sendos enlaces  $\sigma$  con un orbital  $sp^2$  del carbono-1, con un orbital  $3p$  del tercer átomo de cloro y con el orbital  $1s$  del hidrógeno. Además, como ya se ha dicho, el orbital  $2p$  (que no participó en la hibridación) forma un enlace  $\pi$  con otro orbital  $2p$  del otro átomo de carbono.

**11. Explica por qué la molécula  $\text{BeF}_2$ , a pesar de tener dos enlaces  $\text{Be}-\text{F}$  muy polarizados, es apolar.**

Como la molécula es lineal, los momentos dipolares de cada enlace se anulan entre sí:



**12. Predice la polaridad de las siguientes moléculas:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{O}_3$ .**



Los valores experimentales del momento dipolar,  $\mu$ , confirman las predicciones:  $\text{SO}_2$  (1,63 D),  $\text{SO}_3$  (0D),  $\text{CS}_2$  (0D),  $\text{HCN}$  (2,99 D),  $\text{O}_3$  (0D).

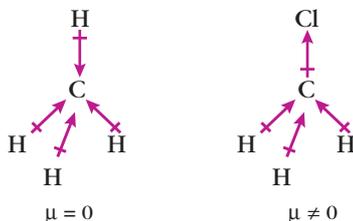
**13. La molécula de  $\text{CO}_2$  no presenta momento dipolar y, sin embargo, la de  $\text{SO}_2$ , sí. ¿Cómo se puede justificar este aspecto cuando ambas moléculas responden a la misma fórmula molecular  $\text{XO}_2$ ?**

La molécula de  $\text{CO}_2$  es lineal, y los fuertes momentos dipolares de cada enlace se anulan entre sí. La molécula de  $\text{SO}_2$  es angular, y los enlaces polares refuerzan su efecto:



**14. Justifica por qué el metano es una molécula apolar y, sin embargo, el clorometano, con la misma geometría, tetraédrica, es polar.**

En el metano, los cuatro enlaces polares anulan sus efectos mutuamente. En el clorometano, los efectos polares se refuerzan:



**15. Elige, de cada uno de los siguientes pares de sustancias, aquella que tenga el punto de ebullición más alto:**

a)  $\text{Br}_2$  o  $\text{ICl}$

b)  $\text{CH}_4$  o  $\text{C}_2\text{H}_6$

c)  $\text{CH}_3\text{F}$  o  $\text{CH}_3\text{Cl}$

a) Ambas sustancias tienen masas moleculares similares, pero el  $\text{Br}_2$  es apolar y las moléculas  $\text{ICl}$  son polares; por tanto, p.e. ( $\text{ICl}$ ) > p.e. ( $\text{Br}_2$ ).

b) Son moléculas apolares, pero la masa molecular de  $\text{C}_2\text{H}_6$  es mayor; por tanto, p.e. ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) > p.e. ( $\text{CH}_4$ ).

c) Ambas son moléculas polares, pero de distinto tamaño. La diferencia de masas moleculares, 34 frente a 50,5, hace que p.e. ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) > p.e. ( $\text{CH}_3\text{F}$ ).

**16. Dadas las siguientes sustancias,  $\text{NO}$ ;  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ :**

a) **Explica el tipo de fuerza intermolecular que presenta cada una.**

b) **Indica el estado de agregación que es previsible esperar para ellas en condiciones ambientales.**

a) Las moléculas  $\text{NO}$  son pequeñas, pero sí algo polares: las fuerzas intermoleculares son de Van der Waals entre dipolos permanentes.

Las moléculas  $\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  son apolares: fuerzas de dispersión o de London.

b) Como las moléculas  $\text{NO}$  son pequeñas, el estado de agregación será gaseoso, aunque el punto de ebullición es superior al de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , por la ligera polaridad de las moléculas de  $\text{NO}$ .

$\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  son líquidos, ya que tienen masas moleculares lo suficientemente grandes, 154 y 114, como para generar fuerzas de dispersión relativamente intensas.

**17. Disponemos de una sustancia que puede ser nitrógeno,  $\text{N}_2$  o triyodometano,  $\text{CHI}_3$ . Sabiendo que en condiciones ambientales es un sólido, justifica de qué sustancia se trata.**

Tiene que ser  $\text{CHI}_3$ . El nitrógeno,  $\text{N}_2$ , tiene moléculas pequeñas y apolares, así que su punto de fusión es muy bajo ( $-210^\circ\text{C}$ ). El triyodometano,  $\text{CHI}_3$ , tiene moléculas grandes y polares de alto punto de fusión ( $+119^\circ\text{C}$ ).

**18. De las siguientes sustancias, cuáles pueden formar enlace de hidrógeno:  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ ;  $\text{HBr}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .**

$\text{CH}_4$ : no. Carece de H unido a N, O o F.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ : sí. Tiene H unido a O y, además, los átomos de oxígeno presentan pares de electrones solitarios,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$ .

$\text{HBr}$ : no. Carece de H apto.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ : no. Carece de H apto, aunque el nitrógeno tiene electrones solitarios.

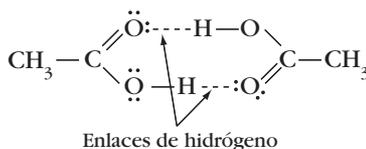
**19. Razona qué sustancia tendrá el punto de ebullición más alto, el agua o el sulfuro de hidrógeno.**

El agua tiene un punto de ebullición muy superior,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , frente a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , porque sus moléculas forman enlaces de hidrógeno.

La presencia de enlace de hidrógeno compensa sobradamente la diferencia de masa molecular y, por tanto, de fuerzas de dispersión.

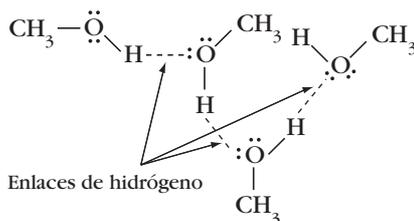
**20. ¿Por qué forma dímeros el ácido acético,  $\text{CH}_3\text{—COOH}$ , y, sin embargo, no los forma la acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ?**

El ácido acético forma dímeros debido a los enlaces de hidrógeno:



La acetona no tiene H apto para formar enlace de hidrógeno consigo misma.

**21. Dibuja un esquema en la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .**



**22. ¿Se disolverá el yodo en agua? ¿Y en tetracloruro de carbono? Justifica las respuestas.**

El yodo,  $\text{I}_2$ , casi no se disuelve en agua porque tiene moléculas apolares, pero se disuelve muy bien en  $\text{CCl}_4$ , cuyas moléculas son también apolares.

**23. Justifica por qué el metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , es totalmente soluble en agua y, sin embargo, el *n*-pentanol,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ , no lo es. ¿Se disolverán ambos en acetona?**

Metanol y agua tienen moléculas pequeñas, polares y forman enlace de hidrógeno. Sin embargo, el *n*-pentanol tiene una cadena larga apolar que es hidrofóbica.

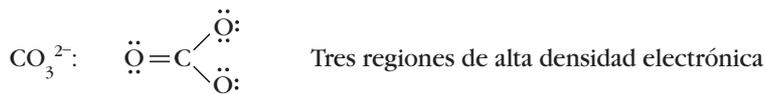
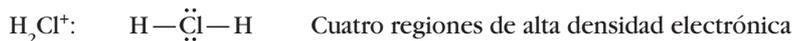
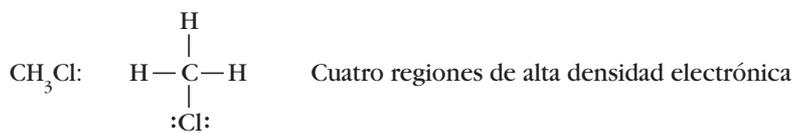
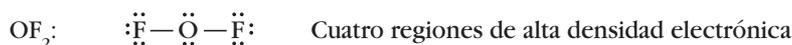
Sí, la acetona es un disolvente válido para líquidos polares y apolares.

## Actividades del final de la unidad

### 1. Las nubes electrónicas que se dibujan en torno al átomo central en el método RPECV, ¿son una representación de sus orbitales atómicos? ¿Y moleculares?

No son orbitales, ni atómicos ni moleculares. Representan regiones de presencia electrónica predichos por métodos electrostáticos simples, no mediante el uso de la mecánica cuántica.

### 2. Escribe fórmulas de Lewis aceptables para las especies $\text{OF}_2$ , $\text{CH}_3\text{Cl}$ , $\text{H}_2\text{Cl}^+$ y $\text{CO}_3^{2-}$ . Indica cuántas regiones de alta densidad electrónica existen en torno al átomo central.



### 3. Clasifica, por medio de la fórmula general $\text{AB}_n\text{E}_m$ , las siguientes especies moleculares: a) $\text{H}_3\text{O}^+$ ; b) $\text{H}_2\text{O}$ ; c) $\text{PH}_3$ .

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $\text{AB}_3\text{E}$  ; b)  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{AB}_2\text{E}_2$  ; c)  $\text{PH}_3$ :  $\text{AB}_3\text{E}$

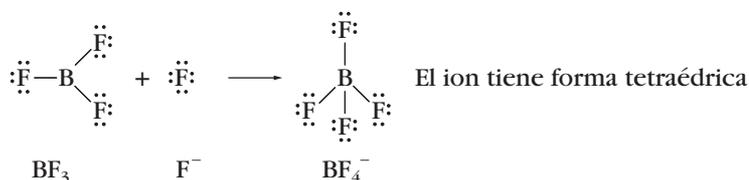
### 4. Explica, de forma razonada, la validez de la siguiente afirmación: «La forma geométrica de una molécula coincide con la distribución espacial de las nubes electrónicas en torno al átomo central».

Es incorrecto. La forma geométrica coincide con la posición de los núcleos de los átomos que forman la molécula. Las nubes electrónicas condicionan la geometría, pero no son la geometría molecular.

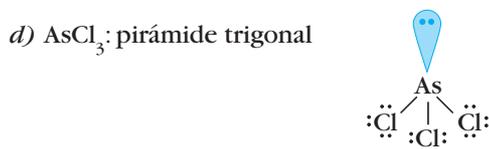
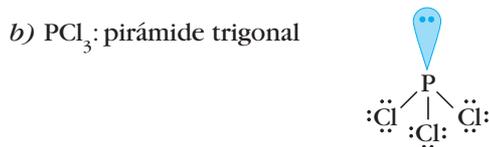
### 5. ¿Por qué son lineales todas las moléculas diatómicas y no lo son todas las triatómicas?

Dos núcleos siempre están en línea. Tres núcleos pueden estarlo o no.

### 6. La molécula $\text{BF}_3$ es plana. Cuando el átomo central de boro se une a un ion fluoruro por medio de un enlace covalente dativo, se forma el ion molecular $\text{BF}_4^-$ . Muestra el proceso mediante fórmulas de Lewis y obtén la forma geométrica de dicho ion.



7. Indica la forma geométrica que predice el método RPECV para las moléculas: a)  $\text{AlCl}_3$ ; b)  $\text{PCl}_3$ ; c)  $\text{BCl}_3$ ; d)  $\text{AsCl}_3$ .



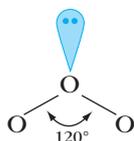
8. El ángulo del enlace O—O—O en el ozono vale  $117^\circ$ . Obtén su forma geométrica por el método RPECV. A partir de la repulsión entre nubes electrónicas de distinto tipo, razona por qué dicho ángulo es algo menor que  $120^\circ$ .

El ozono se representa según:



El átomo central tiene tres nubes electrónicas a su alrededor.

El ángulo de enlace debería ser de  $120^\circ$ :



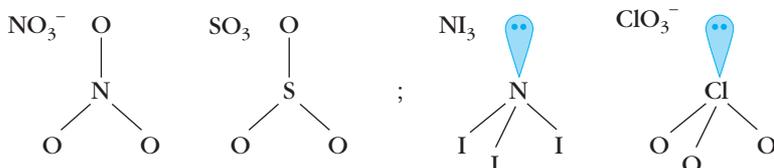
Sin embargo, el par de electrones solitarios ocupa un volumen mayor que los pares enlazados. La estructura se deforma y el ángulo de enlace se cierra:



9. Las siguientes especies presentan una forma geométrica similar tomadas en grupos de dos. Encuentra las parejas con geometría idéntica:

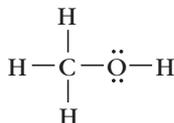


$\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_3$  son de forma plana trigonal;  $\text{NI}_3$  y  $\text{ClO}_3^-$  tienen forma de pirámide trigonal:

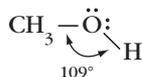


10. El metanol es el alcohol que tiene la fórmula más simple,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A partir de su estructura de Lewis, razona si los núcleos de carbono, oxígeno e hidrógeno (el que está unido al O) están en una misma línea recta ¿Qué átomo conviene tomar como central para aplicar el método RPECV?

La estructura de Lewis del metanol es:



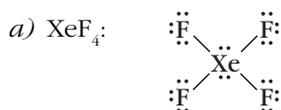
Si tomamos como átomo central el oxígeno, vemos que tiene cuatro regiones de densidad electrónica a su alrededor. Por tanto, la disposición electrónica en torno al oxígeno es tetraédrica, y el ángulo del enlace  $\widehat{\text{COH}}$  es, aproximadamente, de  $109^\circ$ . No están en línea.



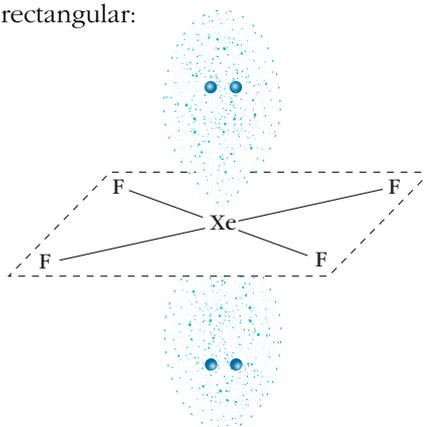
11. El compuesto  $\text{XeF}_4$  es uno de los pocos conocidos para los gases nobles.

a) Escribe la fórmula de Lewis de la molécula (el xenón queda hipervalente) y obtén la geometría molecular con el método RPECV.

b) Propón una hibridación adecuada para el átomo central.



La molécula es plana rectangular:

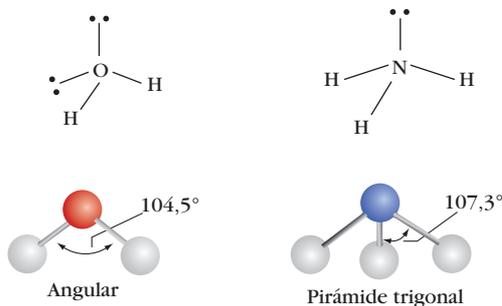


b) La hibridación adecuada para el xenón es de tipo  $sp^3d^2$ .

**12. ¿Por qué la distribución espacial de cinco nubes electrónicas es diferente de los demás? ¿Por qué se habla de posiciones ecuatoriales y axiales solo en este caso y no se hace en el resto?**

Es diferente porque no existe una distribución óptima única. Además, las nubes electrónicas no quedan igual de separadas, ya que no existe un poliedro regular de cinco vértices. La estructura más frecuente es la de bipirámide triangular, en la cual tres posiciones son equivalentes (posiciones ecuatoriales) y diferentes de las otras dos (posiciones axiales). Esta situación no se da en los demás casos.

**13. En las moléculas  $H_2O$  y  $NH_3$ , la orientación de las nubes electrónicas, de enlace y de no enlace, se dirige hacia los vértices de un tetraedro. Sin embargo, los ángulos de los enlaces son algo menores que los tetraédricos, tal y como muestra la figura:**



**¿A qué pueden deberse las desviaciones observadas?**

Los pares no enlazados, como son atraídos por un solo núcleo, se expanden en el espacio más que los pares enlazados. En consecuencia, los pares no enlazados repelen más eficazmente que los enlazados. De esta forma, se cierran los ángulos de enlace. Este efecto es mayor en el agua que en el amoníaco, porque el agua tiene dos pares de electrones solitarios (no enlazados).

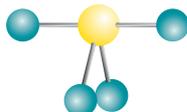
14. Indica qué hibridación se asocia a cada una de estas geometrías electrónicas: plana trigonal, tetraédrica y octaédrica.

Plana trigonal: hibridación  $sp^2$  (tres nubes).

Tetraédrica: hibridación  $sp^3$  (cuatro nubes).

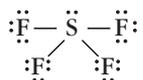
Octaédrica: hibridación  $sp^3d^2$  (seis nubes).

15. La molécula  $SF_4$  tiene la poco frecuente forma de balancín o «sube y baja» de parque infantil, tal como muestra la figura:

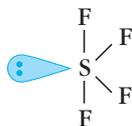


¿Cómo justifica esta geometría el método RPECV? ¿Qué hibridación se propone para el átomo central de azufre en la TEV?

La fórmula de Lewis es:



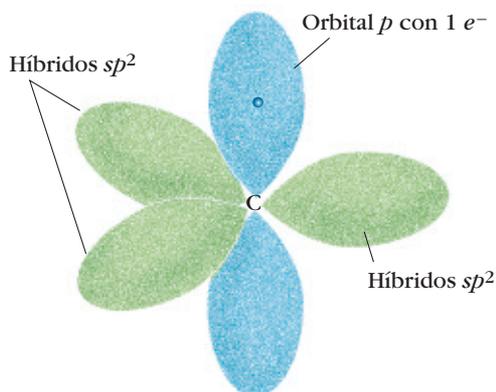
El átomo central de azufre tiene cinco regiones electrónicas a su alrededor, que se distribuyen según una bipirámide triangular. El par solitario ocupa una posición ecuatorial para reducir las repulsiones electrónicas:



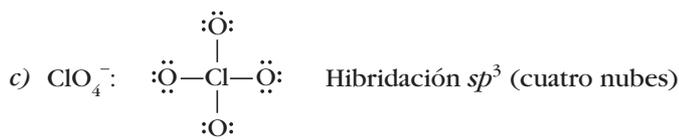
Se propone hibridación  $sp^3d$  para el átomo de azufre.

16. En muchos procesos atmosféricos desempeña un papel importante el radical libre metilo  $\cdot CH_3$ , que se produce en la combustión incompleta de los hidrocarburos. Propón una hibridación para el átomo central de carbono, sabiendo que los ángulos de enlace son de, aproximadamente,  $120^\circ$ . ¿En qué orbital se aloja el electrón solitario?

El átomo de carbono tiene hibridación  $sp^2$ , y el electrón desapareado se aloja en el orbital  $p$  atómico sin hibridar, que es perpendicular al plano formado por los híbridos  $sp^2$ .



17. Propón hibridaciones para el átomo central (hipervalente en algunos casos) de: a)  $\text{IF}_4^-$ ; b)  $\text{XeF}_2$ ; c)  $\text{ClO}_4^-$ ; d)  $\text{I}_3^-$ .



18. Clasifica, de forma razonada, las siguientes especies moleculares como diamagnéticas o paramagnéticas: a)  $\text{NO}$ ; b)  $\text{CCl}_4$ ; c)  $\text{O}_2$ ; d)  $\text{NH}_3$ ; e)  $\cdot\text{OH}$ .

a)  $\text{NO}$ : paramagnética; tiene un número impar de electrones.

b)  $\text{CCl}_4$ : diamagnética; comportamiento normal.

c)  $\text{O}_2$ : paramagnética; es un caso excepcional.

d)  $\text{NH}_3$ : diamagnética; comportamiento normal.

e)  $\cdot\text{OH}$ : paramagnética; es un radical con un número impar de electrones.

19. Indica cuáles de las moléculas siguientes contienen enlaces polares. ¿Son polares dichas moléculas?

a)  $\text{IBr}$ ; b)  $\text{BeF}_2$ ; c)  $\text{PCl}_3$ ; d)  $\text{XeF}_4$ ; e)  $\text{CH}_2\text{O}$ .

a)  $\text{IBr}$ : enlace polar, molécula polar.

b)  $\text{BeF}_2$ : enlaces polares, molécula apolar.

c)  $\text{PCl}_3$ : enlaces polares, molécula apolar.

d)  $\text{XeF}_4$ : enlaces polares, molécula apolar.

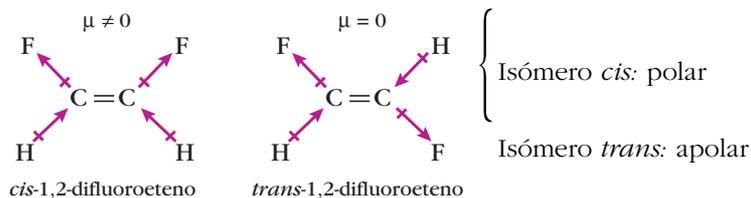
e)  $\text{CH}_2\text{O}$ : enlaces polares, molécula polar.

20. Indica qué moléculas de la serie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  son polares y cuáles apolares.

Apolares:  $\text{CH}_4$  y  $\text{CCl}_4$ .

Polares:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ .

21. Existen dos isómeros estructurales del compuesto 1,2-difluoroetano. Utilizando las figuras 22 y 23, determina cuál de los isómeros es polar.



**22. ¿Cuál es la diferencia entre momento dipolar permanente, inducido e instantáneo?**

El *momento dipolar permanente* se debe a una separación entre el centro de la carga positiva y el centro de la carga negativa de la molécula, y se mantiene en todo momento.

Si es *inducido*, se debe a un efecto transitorio causado por la presencia de una carga eléctrica externa o por un momento dipolar permanente externo que «induce» una separación de cargas.

El *momento dipolar instantáneo* se debe a una fluctuación espontánea, aleatoria y casi instantánea de la nube electrónica.

**23. Ordena las siguientes sustancias de menor a mayor punto de ebullición: N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>.**

p.e. (N<sub>2</sub>) < p.e. (O<sub>2</sub>) < p.e. (NO). N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> son apolares y se ordenan según su tamaño. El NO es ligeramente polar.

**24. Busca en la bibliografía el punto de ebullición de las sustancias CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub> y SnH<sub>4</sub>. Representa gráficamente los valores y justifica la tendencia general de la variación.**

CH<sub>4</sub>: -162 °C; SiH<sub>4</sub>: -112 °C; GeH<sub>4</sub>: -88 °C y SnH<sub>4</sub>: -52 °C

La representación gráfica se muestra en la figura 31 del texto, donde se observa un aumento continuo y suave del punto de ebullición. Se trata de moléculas apolares, donde solo existen fuerzas de dispersión que aumentan con el tamaño.

**25. El monóxido de carbono y el gas nitrógeno tienen una masa molecular similar. ¿Cuál posee un punto de ebullición más alto?**

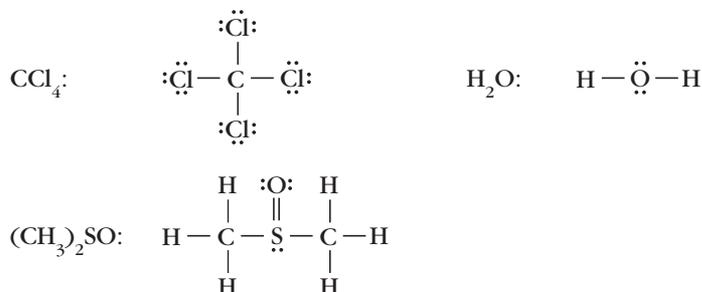
El N<sub>2</sub> es apolar y el CO es algo polar. Por tanto, p.e. (N<sub>2</sub>) < p.e. (CO). Conviene destacar que la polaridad de la molécula de CO es pequeña para la diferencia de electronegatividad existente entre el C y el O. Además, el sentido está invertido con respecto a lo previsible; es decir:



**26. Justifica la razón por la que el amoníaco es soluble en agua, y, sin embargo, no lo es el metano.**

El amoníaco es muy soluble en agua. Las moléculas de NH<sub>3</sub> son muy polares y forman enlaces de hidrógeno con el agua. Las moléculas de metano son apolares y no forman enlaces de hidrógeno.

27. El tetracloruro de carbono  $-\text{CCl}_4-$ , el agua  $-\text{H}_2\text{O}-$  y el sulfóxido de dimetilo  $-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-$  son tres disolventes muy utilizados. Los momentos dipolares de sus moléculas individuales valen 0 D, 1,86 D y 3,96 D, respectivamente. Escribe sus fórmulas de Lewis y razona cuáles son miscibles con cuáles.



$\text{CCl}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  no son miscibles. El sulfóxido de dimetilo se mezcla bien con ambos; se trata de un excelente disolvente de amplio espectro, muy usado en la industria.

28. Los puntos de fusión de algunos cloruros del segundo período son:

a)  $\text{LiCl}$ , 610 °C; b)  $\text{BeCl}_2$ , 415 °C; c)  $\text{BCl}_3$ , -92,6 °C; d)  $\text{CCl}_4$ , -23 °C

Deduce qué tipo de sólido está presente en cada caso.

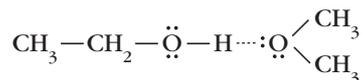
Los cloruros de litio y berilio,  $\text{LiCl}$  y  $\text{BeCl}_2$ , tienen carácter de sólidos iónicos. Los cloruros de boro y carbono,  $\text{BCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , son sólidos moleculares.

29. El  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SiO}_2$  son dos sustancias de fórmula similar correspondientes a elementos del mismo grupo. ¿Por qué sus propiedades físicas son tan diferentes?

El  $\text{CO}_2$  es una sustancia molecular que, en condiciones normales, es un gas. El  $\text{SiO}_2$  no es una sustancia molecular; en condiciones normales, es un sólido o cristal covalente.

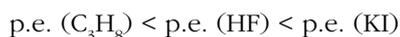
30. La acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ , y el alcohol etílico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , son dos importantes sustancias orgánicas. ¿Existen enlaces de hidrógeno entre las moléculas cuando cada sustancia está pura? ¿Y cuándo se mezclan?

En estado puro, el alcohol etílico forma enlaces de hidrógeno, pero la acetona no, porque no tiene hidrógenos aptos. Cuando se mezclan, la acetona sí puede formar enlaces de hidrógeno:



31. ¿Cuál de los siguientes compuestos es de esperar que tenga el punto de ebullición más alto: el yoduro de potasio, el fluoruro de hidrógeno o el propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ? ¿Y el más bajo?

El orden creciente del punto de ebullición es:



Las dos primeras sustancias,  $C_3H_8$  y HF, son moleculares. La última, KI, es un compuesto iónico; por eso, su punto de ebullición es muy superior.

En cuanto a las sustancias moleculares, el  $C_3H_8$  es apolar, mientras que el HF presenta enlaces de hidrógeno.

**32. Entre las siguientes sustancias: a) bromuro de potasio, b) C (diamante), c) fluoruro de hidrógeno, d) butano y e) potasio, escoge las más representativas de:**

- a) Una sustancia de tipo cristal covalente de elevado punto de fusión.**
  - b) Una sustancia con puntos de ebullición y de fusión muy bajos.**
  - c) Una sustancia que no es conductora en estado sólido, pero sí en estado fundido.**
  - d) Una sustancia con enlaces de hidrógeno.**
  - e) Una sustancia muy conductora de la corriente eléctrica.**
- a) Cristal covalente: C (diamante).
- b) Puntos de fusión y de ebullición muy bajos: butano.
- c) Conductor en estado fundido, pero no en estado sólido: bromuro de potasio.
- d) Sustancia con enlace de hidrógeno: HF.
- e) Muy buen conductor de la corriente: potasio.

## Problemas de Selectividad

### 1. Pon un ejemplo de una molécula que contenga:

- a) Un carbono con hibridación  $sp$ .
- b) Un nitrógeno con hibridación  $sp^3$ .

Razona todas las respuestas.

*Propuesto en Galicia, en 2006*

Para dar respuesta justificada a los dos apartados vamos a utilizar la Teoría de Enlace de Valencia, TEV. Dicha teoría supone que, en determinadas ocasiones, los átomos utilizan en el enlace no sus orbitales atómicos puros de la capa de valencia, sino unas combinaciones de ellos, que se denominan *orbitales híbridos*.

Así, entre otras propiedades de las moléculas, podemos justificar su geometría, que solo se puede determinar experimentalmente.

- a) Un ejemplo de molécula que contiene un átomo de C con hibridación  $sp$  es la de acetileno,  $C_2H_2$ . Dicha molécula tiene geometría lineal, conformación que se atribuye al citado tipo de hibridación.
- b) En el caso del átomo de N tenemos al amoníaco,  $NH_3$ , como ejemplo de una molécula, donde dicho átomo presenta hibridación  $sp^3$ . En esta molécula, el átomo de N está rodeado de cuatro zonas de alta densidad electrónica, una de ellas no enlazante, que se disponen tetraédricamente.

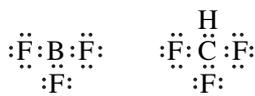
Pues bien, el tipo de orbitales híbridos que se disponen en el espacio con esa geometría son los orbitales híbridos  $sp^3$ .

### 2. Para las moléculas $BF_3$ y $CHF_3$ :

- a) Escribe las estructuras de Lewis.
- b) Determina la geometría molecular utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia.
- c) Indica, justificando brevemente la respuesta, si se trata de moléculas polares.
- d) Indica, justificando brevemente la respuesta, si alguno de los átomos implicados en estas moléculas ha sufrido alguna hibridación, indicando, en su caso, cuál.

*Propuesto en Aragón, en 2007*

- a) Teniendo en cuenta el número de electrones de la capa de valencia de los átomos que participan en los compuestos dados, tres para el B, siete para el F, cuatro para el C y, por último, uno para el H, las estructuras de Lewis de  $BF_3$  y  $CHF_3$  son:



donde se observa que el boro queda hipovalente en la molécula  $BF_3$ .

- b) Según la teoría RPECV, o de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, las zonas de alta densidad electrónica que rodean al átomo central, sean o no enlazantes, se disponen lo más alejadas posible, para así minimizar las repulsiones electrostáticas.

En el caso del  $\text{BF}_3$ , las tres zonas se disponen hacia los vértices de un triángulo equilátero, y la molécula tiene geometría triangular.

En el caso del  $\text{CHF}_3$ , las cuatro zonas se disponen hacia los vértices de un tetraedro, por lo que la molécula tendrá geometría tetraédrica. La figura no será perfectamente simétrica, ya que los cuatro enlaces del átomo de C no son iguales; por ejemplo, el enlace C—H será más corto que los tres enlaces C—F.

La figura inferior muestra lo anteriormente expuesto:



- c) Para que una molécula sea polar es condición necesaria, pero no suficiente, que contenga enlaces polarizados; es decir, enlaces entre átomos de distinta electronegatividad. Estos enlaces polarizados se caracterizan por una magnitud física de carácter vectorial denominada momento dipolar,  $\mu$ .

Así, en el  $\text{BF}_3$ , aunque la molécula presenta tres enlaces fuertemente polarizados, B—F, por razones de simetría, los respectivos momentos dipolares se anulan, de aquí el que la molécula sea apolar.

En el  $\text{CHF}_3$ , los cuatro momentos dipolares no se anulan entre sí, porque no son similares ni en valor ni en sentido: C—F y C—H. De hecho, se refuerzan mutuamente, y la molécula es polar.

NOTA: El momento dipolar experimental de la molécula  $\text{CHF}_3$  en fase gaseosa es de 1,65 D, un valor alto, intermedio entre los de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ .

- d) La respuesta es afirmativa y hace referencia al átomo central de cada molécula, el B en el  $\text{BF}_3$ , y el C en el  $\text{CHF}_3$ . Si los citados átomos utilizasen en sus enlaces con los átomos periféricos sus orbitales atómicos puros, el orbital  $2s$  y los orbitales  $2p$ , la disposición espacial de los núcleos en el espacio, es decir, la geometría de la molécula, no concordaría con los datos experimentales (o con lo predicho en el apartado b).

Por esto, el átomo de B utiliza hibridación  $sp^2$ , cuyos tres orbitales híbridos se disponen hacia los vértices de un triángulo equilátero; y el átomo de C emplea hibridación  $sp^3$ , en la que los cuatro orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro.

# 5 Aspectos cuantitativos en Química

## Actividades del interior de la unidad

### 1. ¿Qué significa decir que:

a) El ácido sulfúrico tiene de fórmula molecular  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

b) El cloruro de magnesio tiene de unidad fórmula  $\text{MgCl}_2$ ?

a) Que, por un lado, el compuesto contiene H, S y O; y, por otro, que la unidad elemental (molécula) tiene 2 átomos de H, 1 átomo de S y 4 de O.

b) La unidad elemental eléctricamente neutra es la formada por un ion  $\text{Mg}^{2+}$  y dos iones  $\text{Cl}^-$ .

### 2. ¿Por qué en el ejercicio anterior se habla en un caso de fórmula molecular y en el otro de unidad fórmula?

El ácido sulfúrico es una sustancia formada por moléculas. En el cloruro de magnesio no existen moléculas, por ser un compuesto iónico.

### 3. Escribe las fórmulas empírica y molecular de las siguientes sustancias: cloro, agua, agua oxigenada y butano.

Sustancia	Empírica	Molecular
Cloro	Cl	$\text{Cl}_2$
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
Agua oxigenada	HO	$\text{H}_2\text{O}_2$
Butano	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$

### 4. El cloro se encuentra en la naturaleza como mezcla de dos isótopos, Cl-35 y Cl-37, con abundancias relativas de 75,77% y 24,23%, respectivamente. Calcula la masa media ponderada del átomo de cloro.

**Datos:** masas atómicas de los dos isótopos: 34,97 u y 36,97 u, respectivamente.

La masa promedio (o masa media ponderada), es:

$$0,7577 \times 34,97 + 0,2423 \times 36,97 = 35,4546 \text{ u}$$

### 5. ¿Qué pesa más, 1,0 g de cloruro de plomo (II) o 0,15 moles de ozono?

Los 0,15 moles de  $\text{O}_3$  pesan:  $0,15 \text{ mol} \times 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,2 \text{ g}$ , que pesan más que 1 g de  $\text{PbCl}_2$ . Es decir, pesa más el ozono.

- 6. Calcula el número de moléculas que hay en una gota de agua, sabiendo que cada gota ocupa un volumen aproximado de 0,05 mL.**

La densidad del agua es 1 g/mL. Por tanto, 0,05 mL pesan 0,05 g; es decir,  $\frac{0,05}{18}$  mol.

Entonces, el número de moléculas será:  $\frac{0,05}{18} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 1,67 \cdot 10^{21}$  moléculas.

- 7. Ordena razonadamente las siguientes cantidades de menor a mayor número de átomos:**

**a) 1,0 g de nitrato de aluminio; b) 4 mol de ácido sulfúrico; c)  $6,1 \cdot 10^{24}$  moléculas de dióxido de azufre.**

a) En 1 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (de  $M = 213$  u) hay  $\frac{1}{213} \times 13 \cdot N_A$  átomos =  $0,061 \cdot N_A$  átomos

b) En 4 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hay  $4 \times 7 = 28 \cdot N_A$  átomos

c)  $6,1 \cdot 10^{24}$  moléculas de  $\text{SO}_2$  son  $10 \cdot N_A \times 3 = 30 \cdot N_A$  átomos

De menor a mayor número de átomos, tenemos  $a) < b) < c)$ .

- 8. Un determinado recipiente de 5,0 L de capacidad puede soportar una presión de  $2 \cdot 10^5$  Pa. Si se introducen en él 15 g de trióxido de azufre, calcula la temperatura máxima a la que se puede calentar dicho recipiente.**

Los 15 g de  $\text{SO}_3$  (de  $M = 80$  u) equivalen a 0,1875 moles. Si la presión máxima es de  $2 \cdot 10^5$  Pa, la temperatura máxima es:

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} = \frac{2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,1875 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 641,5 \text{ K}$$

- 9. Un recipiente de 1,10 L de capacidad contiene 0,36 g de helio a 25 °C. Se vierte su contenido en otro recipiente de 1,25 L que contiene 0,60 g de nitrógeno a igual temperatura. Calcula la presión parcial que ejerce cada gas y la presión total de la mezcla.**

0,36 g de He son 0,09 moles.

0,6 g de  $\text{N}_2$  son 0,0214 moles. En total, hay 0,111 moles de gas.

La presión total en el segundo recipiente es  $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = 2,17 \text{ atm}$

La presión parcial de los dos gases es:

$$p_{\text{He}} = p \cdot X_{\text{He}} \cdot \frac{n_{\text{He}} \cdot R \cdot T}{V} = 1,76 \text{ atm} \quad ; \quad p_{\text{N}_2} = p \cdot X_{\text{N}_2} \cdot \frac{n_{\text{N}_2} \cdot R \cdot T}{V} = 0,42 \text{ atm}$$

- 10. El hidrógeno se puede obtener por la reacción de ácido clorhídrico y cinc. Se recogen 146 mL de este gas sobre agua a 20 °C y 780 mmHg de presión total. Sabiendo que la presión que ejerce el vapor de agua a la citada temperatura es de 17,5 mmHg, calcula la masa de hidrógeno que se ha recogido.**

En las condiciones en que se recoge el gas,  $V = 146 \text{ mL}$  (0,146 L),  $T = 293 \text{ K}$ , y  $p = 780 - 17,5 = 762,5 \text{ mm de Hg}$ . El número de moles de hidrógeno es:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 0,0061 \text{ moles, que pesan } 0,0122 \text{ g}$$

**11. La densidad del vapor de un determinado compuesto, a 90 °C y 753 mmHg, es 1,585 g/L. ¿Cuál es su masa molecular?**

La masa molecular es:

$$M = \frac{d \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1,585 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 363 \text{ K}}{753 \text{ mmHg}/756 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} = 47,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**12. Explica brevemente cómo se puede determinar la composición de un compuesto que contiene C, H y O.**

En primer lugar, se pesa con precisión. Después, se quema totalmente, recogiendo y separando el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O formado, que se pesan también de manera precisa.

El C del CO<sub>2</sub> formado procede del hidrocarburo: sabemos la cantidad de carbono presente en él.

El H del H<sub>2</sub>O formado procede también del hidrocarburo, ya que sabemos la cantidad de hidrógeno que hay en él.

La diferencia entre la masa total del hidrocarburo y su contenido en carbono e hidrógeno será su contenido en oxígeno.

Una vez conocido su contenido en los tres elementos, se puede proceder a calcular su composición en moles; es decir, su fórmula molecular.

**13. La novocaína, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es un anestésico local. Determina su composición centesimal y, a partir de ella, calcula la cantidad de cada elemento existente en 50 g de muestra.**

La masa molecular de la novocaína es 272,5 u. Su contenido de cada elemento es:

$$\text{Carbono: } \frac{13 \times 12}{272,5} \times 100 = 57,25\%$$

$$\text{Hidrógeno: } \frac{21 \times 1}{272,5} \times 100 = 7,71\%$$

$$\text{Cloro: } \frac{35,5 \times 1}{272,5} \times 100 = 13,03\%$$

$$\text{Nitrógeno: } \frac{14 \times 2}{272,5} \times 100 = 10,28\%$$

$$\text{Oxígeno: } \frac{16 \times 2}{272,5} \times 100 = 11,74\%$$

Por tanto, en 50 g de muestra habrá:

28,63 g de C; 3,86 g de H; 6,52 g de Cl; 5,14 g de N, y 5,87 g de O

**14. Determina la fórmula empírica de un ácido que contiene un 34,6% de C; un 3,9% de H, y un 61,5% de O. ¿Qué dato es necesario para poder conocer su fórmula molecular?**

Las proporciones en número de átomos son:

$$\text{De carbono: } \frac{34,6}{12} = 2,88; \text{ de hidrógeno: } \frac{3,9}{1} = 3,90; \text{ de oxígeno, } \frac{61,5}{16} = 3,84$$

Dividimos entre el valor más pequeño, 2,88, y obtenemos:

1 átomo de C, 1,35 de H y 1,33 de O

Rectificamos para evitar números fraccionarios, y tenemos la siguiente fórmula empírica:  $C_3H_4O_4$ .

Para conocer la fórmula molecular, necesitamos saber la masa molecular.

- 15. En la combustión de 2,37 g de carbono se forma una masa de 8,69 g de un óxido gaseoso de este elemento. Un litro del compuesto tiene una masa de 1,98 g, a 1 atm y 273 K. Suponiendo que se comporta como un gas ideal, determina la fórmula molecular del óxido.**

2,37 g de C equivalen a:  $2,37 \text{ g} / 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1975$  moles de C

El resto, es decir,  $8,69 \text{ g} - 2,37 \text{ g} = 6,32 \text{ g}$  de O, son 0,395 moles de O; esto es, el doble que de C. Por tanto, el óxido puede ser el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ .

La masa molar es:

$$M_m = \frac{d \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1,98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 44,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Este dato confirma que el óxido es  $\text{CO}_2$ .

- 16. Una muestra de 2,12 g de naftaleno se disuelve en 110,7 g de benceno. Calcula el porcentaje en masa de naftaleno en la disolución. Se toma una alícuota de 30 g de disolución; ¿cuántos gramos de naftaleno hay en ella?**

$$\text{El \% en masa es: } \frac{2,12}{2,12 + 110,7} \times 100 = 1,879\%$$

En 30 g de disolución habrá, por tanto, 0,5637 g de naftaleno.

- 17. ¿Cómo se prepararían 250 g de una disolución acuosa de cloruro de sodio al 3% en masa?**

El 3% de la masa total, 250 g, son 7,5 g.

Se pesa, en un recipiente de masa conocida (o *tarado* de la balanza), 7,5 g de NaCl. Después, se añade agua con cuidado, hasta conseguir 250 g.

- 18. Se disuelven en agua 6,5 g de KCl, 1,45 g de NaCl y 3,45 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , hasta obtener un volumen de disolución de 750 mL. Suponiendo que todas las sales se disocian totalmente, calcula la concentración molar de cada uno de los iones en la disolución final.**

Los 6,5 g de KCl (de  $M = 74,55$  u) equivalen a 0,08719 moles de  $\text{K}^+$  y de  $\text{Cl}^-$ .

1,45 g de NaCl (de  $M = 58,443$  u) son 0,0248 moles de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{Cl}^-$ .

3,45 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (de  $M = 141,98$  u) son  $2 \times 0,0243$  moles de  $\text{Na}^+$  y 0,0243 mol de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La concentración de los iones es: 14,08%

$$[\text{K}^+] = \frac{0,08719}{0,75} = 0,116 \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,0248 + 0,0486}{0,75} = 0,0979 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,08719 + 0,0248}{0,75} = 0,149 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,0243}{0,75} = 0,0324 \text{ M}$$

**19. Se disuelven 15,0 g de ácido sulfúrico puro en agua destilada hasta un volumen final de 100 mL, obteniendo una disolución de densidad 1,065 g/mL. Calcula su concentración en:**

**a) % en masa; b) molaridad; c) molalidad; d) g/L; e) fracción molar del soluto y del disolvente.**

$$a) \% \text{ en masa} = \frac{15 \text{ g}}{10 \text{ mL} \times 1,065 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} \times 100 = 14,08\%$$

$$b) \text{ La molaridad es: } \frac{\frac{15 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,1 \text{ L}} = 1,53 \text{ M}$$

$$c) \text{ La molalidad es: } \frac{\frac{15 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{100 \text{ mL} \times 1,065 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ de disolución} - 15 \text{ g de soluto}}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}} = 1,673 \text{ m}$$

$$d) \text{ Los gramos/litro: } \frac{15 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 150 \text{ g/L}$$

e) Las fracciones molares:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\frac{15 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{15 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{91,5 \text{ g de H}_2\text{O}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0,029$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,029 = 0,971$$

**20. Indica cómo se prepararían 500 mL de una disolución 0,1 M de carbonato de sodio. ¿Qué volumen de esta disolución deberíamos tomar para que contuviera 1,0 g de soluto puro?**

Los 0,05 moles de carbonato de sodio (de  $M = 106 \text{ u}$ ) pesan 5,3 g.

Se pesan en la balanza esos gramos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se disuelven en un vaso de precipitados de 250 mL. Una vez disuelto y frío, se echan en un matraz aforado de 500 mL, que se enrasará con agua.

$$\text{Para tener 1 g de soluto, hace falta tener: } \frac{500 \text{ mL}}{5,3 \text{ g}} \times 1 \text{ g} = 94,33 \text{ mL}$$

**21. Se dispone de una disolución acuosa amoniacal al 30% en peso y densidad 0,892 g/mL. a) ¿Cuántos mililitros de esta disolución son necesarios para preparar 250 mL de otra disolución amoniacal 0,1 M? b) Indica el material necesario, así como el procedimiento que se debe seguir.**

a) Tenemos 30 g de amoníaco puro (1,765 moles) en 100 g de disolución; es decir, en un volumen de:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100 \text{ g}}{0,892 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 112,1 \text{ mL}$$

Hacen falta  $0,25 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,025$  moles de amoníaco puro. Por tanto, hay que echar:

$$\frac{0,025 \text{ moles} \times 112,1 \text{ mL}}{1,765 \text{ mol}} = 1,59 \text{ mL}$$

b) Con una pipeta de 2 mL, tomamos 1,59 mL de la disolución inicial. Se echan en un matraz aforado de 250 mL. Después, se añade agua hasta la marca del enrase.

**22. A alta temperatura, el hierro y el azufre reaccionan para dar sulfuro de hierro (II). Calcula los gramos de producto que se obtendrán cuando se hagan reaccionar 8,0 g de Fe con 8,0 g de S, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 75%.**

La reacción es:  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$

8 g de Fe son 0,143 moles.

8 g de S son 0,25 moles. El reactivo limitante es el Fe.

Se forman  $0,143 \times 0,75$  moles de FeS, que, multiplicados por su masa molar ( $87,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pesarán 9,43 g.

**23. En el análisis de una blenda, en la que todo el azufre se encuentra combinado como sulfuro de cinc, se tratan 0,9364 g de mineral con ácido nítrico concentrado. Todo el azufre pasa a ácido sulfúrico, y este se precipita como sulfato de bario. El precipitado se filtra, se lava, se seca y, posteriormente, se pesa. Si se han obtenido 1,878 g de sulfato de bario, determina el % de ZnS en la muestra de blenda analizada.**

El esquema de la reacción es:



El número de moles obtenidos al final de sulfato de bario es igual al número de moles de ZnS que había al principio.

1,878 g de sulfato de bario (de  $M = 233,34$  u) son 0,00805 moles de sulfato de bario.

Por tanto, había 0,00805 moles de ZnS al principio; es decir,  $0,00805 \times 97,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,7838$  g.

Como el mineral pesaba 0,9364 g, el % de ZnS en él era  $\frac{0,7838}{0,9364} \times 100 = 83,7\%$

## Actividades del final de la unidad

1. **La masa atómica de la plata que encontramos en las tablas es de 107,87 u. Determina la abundancia relativa de los dos isótopos que tiene, sabiendo que sus masas son 106,91 u y 108,90 u.**

La masa atómica es el promedio de la masa de un átomo de plata:

$$\text{masa} = 107,87 = x \cdot 106,91 + (1 - x) \cdot 108,9$$

Despejamos  $x$ :

$$x = 0,5176$$

Abundancia relativa del isótopo de masa 106,91 u: 51,76%

Abundancia relativa del isótopo de masa 108,9 u: 48,24%

2. **Calcula los átomos de oxígeno que hay en una habitación de 4,8 m × 3,5 m × 2,2 m, siendo las condiciones atmosféricas de 20 °C y 740 mmHg. Supón que el aire contiene un 21% de oxígeno en volumen.**

El volumen de la habitación será:

$$V = 4,8 \text{ m} \times 3,5 \text{ m} \times 2,2 \text{ m} = 36,96 \text{ m}^3$$

El número de moles de gas se calcula con la ecuación de estado:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{740 \text{ mmHg}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times 36,96 \cdot 10^3 \text{ L}}{293 \text{ K}} = 1\,498 \text{ mol}$$

El 21% de ese número de moles es oxígeno. Por tanto, el número de moléculas de oxígeno será:  $0,21 \times 1\,498 \times 6,022 \cdot 10^{23}$ , y el número de átomos de O:

$$0,21 \times 1,498 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 2 = 3,79 \cdot 10^{26} \text{ átomos de O}$$

3. **Un matraz de vidrio pesa, vacío, 17,7248 g. Lleno con hidrógeno, H<sub>2</sub>, pesa 17,7660 g, y con un gas desconocido, en las mismas condiciones de  $p$  y  $T$ , 18,5462 g. Calcula:**

a) **La masa molecular del gas desconocido.**

b) **Su densidad en relación con el hidrógeno.**

c) **Si 22,4 L de aire pesan 29 g, ¿cuánto pesará el matraz lleno de aire en las mismas condiciones que antes?**

a) El hidrógeno presente en el matraz pesa  $17,7660 - 17,7248 = 0,0412$  g; es decir:

$$\frac{0,0412 \text{ g}}{2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,044 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

En las mismas condiciones, en ese recipiente debe haber el mismo número de moles de otro gas. Así,  $18,5462 - 17,7248 = 0,8214$  g de ese otro gas deben suponer 0,02044 moles. Por tanto, la masa molecular de ese otro gas será:

$$\frac{0,8214 \text{ g}}{0,02044 \text{ mol}} = 40,19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masa molecular de ese gas es 40,19 u.

b) El cociente entre las densidades de ambos gases, puesto que ocupan el mismo volumen, será el cociente entre sus masas:

$$\frac{dx}{d_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{m_x}{V}}{\frac{m_{\text{H}_2}}{V}} = \frac{m_x}{m_{\text{H}_2}} = \frac{0,8214}{0,0412} = 19,94$$

c) La masa molecular media del aire es  $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Así, la masa de aire en ese recipiente será:  $0,02044 \text{ moles} \times 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,5928 \text{ g}$

El matraz lleno de aire pesará, en total,  $17,7248 + 0,5928 = 18,3176 \text{ g}$

**4. ¿Cuánto pesan 1,025 mol de amoniaco más  $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos de plata? Expresa el resultado en gramos.**

**Dato:**  $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ .

1,025 moles de amoniaco equivalen a  $1,025 \text{ moles} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 17,43 \text{ g}$  y  $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos de plata; es decir, 1 mol de átomos de plata son 107,87 g. La masa total será, por tanto, 125,3 g.

**5. ¿Dónde hay más átomos, en 1 L de metano, medido en c.n., en 1 mol de fósforo,  $\text{P}_4$ , o en 1 g de sulfato de cromo (III)?**

En 1 L de gas metano, en condiciones normales, hay  $\frac{1}{22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0446$  moles;

es decir,  $0,0446 \times 6,022 \cdot 10^{23}$  moléculas; por tanto,  $0,0446 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 5$  átomos =  $1,34 \cdot 10^{23}$  átomos. En un mol de  $\text{P}_4$  hay  $6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas; esto es,  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4$  átomos =  $2,41 \cdot 10^{24}$  átomos.

En 1 g de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  hay  $\frac{1}{392,2}$  moles, es decir,  $\frac{1}{392,2} \times 6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas y, por

tanto,  $\frac{1}{392,2} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 17$  átomos =  $2,61 \cdot 10^{22}$  átomos.

A la vista de los resultados, podemos concluir que en 1 mol de fósforo  $\text{P}_4$  hay más átomos.

**6. Cierta cantidad de aire que ocupa 12,0 L a 50 kPa se comprime hasta una presión de 0,70 atm, manteniendo constante la temperatura. Calcula el nuevo volumen. ¿Qué ley hemos aplicado?**

Hay que aplicar la ley de Boyle:  $p \cdot V = \text{constante}$ .

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2; \text{ es decir, } 12,0 \text{ L} \times 50 \text{ kPa} = 0,70 \text{ atm} \times 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \times 10^{-3} \frac{\text{kPa}}{\text{Pa}} \times V_2$$

El resultado es:  $V_2 = 8,46 \text{ L}$

7. En una reacción química se producen 12,5 dm<sup>3</sup> de hidrógeno medidos a 20 °C y 750 mmHg. Si ahora elevamos la temperatura a 35 °C, manteniendo constante la presión, ¿cuál será el volumen que ocupará el gas? Enuncia brevemente la ley que se ha utilizado.

Hay que aplicar la ley de Charles y Gay-Lussac:  $\frac{V}{T} = \text{constante}$ .

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ entonces, } \frac{12,5 \text{ L}}{293 \text{ K}} = \frac{V_2}{308 \text{ K}}, \text{ y el resultado es } V_2 = 13,14 \text{ L}$$

8. En un matraz de 2,5 L se recogen 15 g de oxígeno y 15 g de dióxido de carbono. Sabiendo que la temperatura a la que se encuentra la mezcla es de -3 °C, calcula la presión parcial de cada gas en ella, así como la presión total.

Para conocer la presión, antes es necesario calcular el número de moles de cada gas:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{15 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,47 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{15 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,34 \text{ moles}$$

Para saber la presión total y la parcial de cada gas, utilizaremos la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = 7,17 \text{ atm}; p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{V} = 4,16 \text{ atm}; p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{V} = 3,01 \text{ atm}$$

9. Se tienen dos depósitos de vidrio cerrados, con el mismo volumen y a la misma presión y temperatura. Uno de ellos contiene hidrógeno, y el otro, dióxido de carbono. Razona la veracidad o la falsedad de las siguientes proposiciones:

- a) Ambos pesarán lo mismo.
- b) Contendrán el mismo número de átomos.
- c) Contendrán el mismo número de moléculas.
- d) Ninguna de las anteriores es cierta.

En ambos recipientes, que están en iguales condiciones de presión y temperatura, hay el mismo número de moles. Por tanto, las respuestas son:

- a) *Falsa*. El de CO<sub>2</sub> pesará más, porque este gas es más pesado.
- b) *Falsa*. El de CO<sub>2</sub> tendrá más átomos, porque este gas tiene más átomos por molécula.
- c) *Verdadera*. En los dos recipientes hay el mismo número de moléculas.
- d) *Falsa*. Porque la afirmación c) es verdadera.

10. Se dispone de tres recipientes en las mismas condiciones de presión y temperatura. El primero contiene 1 L de  $\text{CH}_4$ ; el segundo, 2 L de  $\text{N}_2$ , y el tercero, 1,5 L de  $\text{O}_3$ . Razona:

a) cuál contiene mayor número de moléculas;

b) cuál contiene mayor número de átomos;

c) cuál tiene mayor densidad.

Como el volumen y la temperatura de los tres recipientes son iguales, basta considerar que el número de moléculas es proporcional al volumen:

a) El recipiente de mayor número de moléculas será, por tanto, el de nitrógeno.

b) Sin embargo, en el recipiente de metano habrá más átomos.

c) La densidad en cada recipiente será  $d_i \propto \frac{n_i \cdot m_i}{V_i}$ , y como  $n_i$  es proporcional, a su vez, al volumen, la densidad es proporcional a la masa molecular. Puesto que el ozono es el gas más pesado, sería el más denso.

11. Sabiendo que la composición de los gases mayoritarios del aire, expresada en porcentaje en volumen, es: 78,09%  $\text{N}_2$ , 20,95%  $\text{O}_2$ , 0,93% Ar y 0,03%  $\text{CO}_2$ :

a) Calcula la composición del aire en fracción molar y en porcentaje en masa.

b) Si la presión parcial de nitrógeno es 540 mmHg, calcula la presión parcial de cada uno de los restantes gases.

a) El % en volumen es igual al % en número de moles. Por tanto:

$$X_{\text{N}_2} = 0,7809, X_{\text{O}_2} = 0,2095, X_{\text{Ar}} = 0,0093 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ y } X_{\text{CO}_2} = 0,0003 = 3 \cdot 10^{-4}$$

Para calcular el % en masa, debemos saber cuánto pesa «1 mol de aire»:

$$0,7809 \times 28 + 0,2095 \times 32 + 0,0093 \times 40 + 0,0003 \times 44 = 28,9544 \text{ g}$$

$$\% \text{ de } \text{N}_2 = \frac{0,7809 \times 28}{28,9544} \times 100 = 75,52\%$$

$$\% \text{ de } \text{O}_2 = \frac{0,2095 \times 32}{28,9544} \times 100 = 23,15\%$$

$$\% \text{ de Ar} = \frac{0,0093 \times 40}{28,9544} \times 100 = 1,28\%$$

$$\% \text{ de } \text{CO}_2 = \frac{0,0003 \times 44}{28,9544} \times 100 = 0,05\%$$

b) La presión parcial de un gas es  $p_i = p \cdot X_i$ . Según eso, si la presión de nitrógeno es 540 mmHg, y su fracción molar, 0,7809, la presión total es 691,51 mmHg.

La presión parcial del resto de gases es, respectivamente, 144,9 mmHg para el oxígeno; 6,4 mmHg para el argón y 0,29 mmHg para el  $\text{CO}_2$ .

- 12. Una muestra de 1,28 g de una sustancia se vaporizó en un matraz de 250 mL a 90 °C. Sabiendo que la presión ejercida por el gas es de 786 mmHg, determina la masa molecular de dicha sustancia.**

El número de moles de ese gas será  $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 8,686 \cdot 10^{-3}$  moles, que pesan 1,28 g.

Por tanto, el mol de ese gas es:  $\frac{1,28}{0,008686} = 147,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masa molecular será 147,36 u.

- 13. Halla la masa molecular de un gas, cuya densidad, a 27 °C y 780 mmHg, es 1,35 g/L.**

La masa de un mol se calcula según  $M_m = \frac{d \cdot R \cdot T}{P} = 32,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La masa molecular es de 32,36 u.

- 14. Determina la composición centesimal de la sacarosa,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . ¿Qué masa de sacarosa es necesaria para tener 10 g de C?**

La masa de un mol de sacarosa es:  $12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Los % de cada elemento son, por tanto:

$$C = \frac{12 \times 12}{342} \times 100 = 42,11\%$$

$$H = \frac{22 \times 1}{342} \times 100 = 6,43\%$$

$$O = \frac{11 \times 16}{342} \times 100 = 51,46\%$$

Para tener 10 g de C, necesitamos:

$$\frac{10 \text{ g de C}}{0,4211 \text{ g de C por cada g de sacarosa}} = 23,75 \text{ g de sacarosa}$$

- 15. El etilenglicol es un compuesto de C, H y O muy utilizado como anticongelante y en la fabricación de fibras de poliéster. La combustión completa de 6,38 mg de sustancia originó 9,06 mg de  $CO_2$  y 5,58 mg de  $H_2O$ . Determina su fórmula empírica.**

Al quemar el compuesto, todo su C se convierte en  $CO_2$ , y todo su H, en  $H_2O$ .

Así, si hay 9,06 mg de  $CO_2$ , significa que el compuesto tenía:

$$9,06 \text{ mg de } CO_2 \times \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de } CO_2} = 2,47 \text{ mg de C}$$

Y si hay 5,58 mg de agua, el compuesto tenía:

$$5,58 \text{ mg de } H_2O \times \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de } H_2O} = 0,62 \text{ mg de H}$$

La cantidad de oxígeno en el compuesto será la cantidad restante:

$$6,38 - 2,47 - 0,62 = 3,29 \text{ mg de O}$$

La proporción en número de moles de cada elemento será:

$$\frac{2,47}{12} \text{ de C; } \frac{0,62}{1} \text{ de H; } \frac{3,29}{16} \text{ de O; es decir, } 0,2058 \text{ de C; } 0,62 \text{ de H; } 0,2056 \text{ de O}$$

Dividimos cada proporción entre el valor más pequeño, 0,2056, y tenemos 1 de C, 3 de H y 1 de O.

La fórmula empírica es  $\text{CH}_3\text{O}$ .

**16. Un cierto anestésico contiene 64,9% de C, 13,5% de H y 21,6% de O. A 120 °C y 750 mmHg, 1,0 L del compuesto gaseoso pesa 2,3 g. Halla su fórmula molecular.**

La proporción en número de moles de cada elemento será:

$$\frac{64,9}{12} \text{ de C; } \frac{13,5}{1} \text{ de H; } \frac{21,6}{16} \text{ de O; es decir, } 5,41 \text{ de C; } 13,5 \text{ de H; } 1,35 \text{ de O}$$

Dividimos cada proporción entre el valor más pequeño, 1,35, y tenemos 4 de C, 10 de H y 1 de O.

La fórmula empírica es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

Para saber la fórmula molecular, puesto que esta coincide con la empírica o es un múltiplo de ella, necesitamos conocer la masa molecular.

Sabemos que en 2,3 g hay  $\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 0,0306$  moles. Así, la masa de un mol de moléculas de  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  será:

$$\frac{2,3 \text{ g}}{0,0306 \text{ mol}} = 75,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ y, por tanto, la masa molecular, } 75,1 \text{ u}$$

Este valor prácticamente coincide con la fórmula empírica ( $12 \times 4 + 1 \times 10 + 16 \times 1 = 74$ ).

En consecuencia, la fórmula molecular es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

**17. Determina la fórmula molecular de un compuesto que contiene C, H y O, sabiendo que:**

- **En estado de vapor, 2 g del compuesto recogidos sobre agua a 715 mmHg y 40 °C ocupan un volumen de 800 mL.**
- **Al quemar completamente 5 g de compuesto, se obtienen 11,9 g de dióxido de carbono y 6,1 g de agua.**

**Dato:**  $p_{\text{vapor}} \text{H}_2\text{O} (40 \text{ °C}) = 55 \text{ mmHg}$

El compuesto recogido sobre agua tiene una presión parcial de  $715 - 55 = 660 \text{ mmHg}$ .

Eso supone un número de moles de:  $\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 0,0271$ , que pesan 2 g. Por tanto, su masa molar es  $73,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y su masa molecular será 73,9 u.

Al quemar el compuesto, todo su C se convierte en  $\text{CO}_2$ , y todo su H se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Así, si hay 11,9 g de  $\text{CO}_2$ , significa que el compuesto tenía:

$$11,9 \text{ g de } \text{CO}_2 \times \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de } \text{CO}_2} = 3,25 \text{ g de C}$$

Y si hay 6,1 g de agua, el compuesto tenía:

$$6,1 \text{ g de H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} = 0,68 \text{ g de H}$$

La cantidad de oxígeno en el compuesto será la cantidad restante:  $5 - 3,25 - 0,68 = 1,07$  g de O. La proporción en n.º de moles de cada elemento será:

$$\frac{3,25}{12} \text{ de C; } \frac{0,68}{1} \text{ de H; } \frac{1,07}{16} \text{ de O; es decir, } 0,27 \text{ de C; } 0,68 \text{ de H; } 0,067 \text{ de O}$$

Dividimos entre el valor más pequeño, 0,067, y tenemos 4 de C, 10 de H y 1 de O. La fórmula empírica es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Como la masa molecular calculada al principio de la actividad era 73,9 u, la fórmula molecular del compuesto es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

**18. Indica cómo se prepararían 3 L de una disolución de hidróxido de sodio al 1%.**

Como la disolución es del 1%, debe tener 1 g de NaOH por cada 100 g de disolución. Desconocemos la densidad, pero suponemos que es igual a la del agua ( $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Según eso, 3 L de disolución pesan 3000 g, lo que supone que debo echar 30 g de NaOH.

Para prepararlo, pesamos 30,00 g de NaOH en la balanza, y los disolvemos con agua en un vaso de precipitados de 1 L. Cuando esté disuelto y frío, echamos el líquido en el matraz aforado de 3 L, y, finalmente, enrasamos con agua.

**19. ¿Cuál es la concentración de iones  $\text{Al}^{3+}$  e iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en una disolución 0,01 M de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?**

Suponemos que la sal se disocia totalmente:



Por tanto, la concentración de catión aluminio es 0,02 M, y la de sulfato, 0,03 M.

**20. Se preparan 250 mL de una disolución amoniacal diluyendo en la cantidad de agua necesaria 5 mL de amoníaco al 29% en masa y densidad 0,895 g/mL. Calcula: a) la concentración molar de la disolución diluida; b) la fracción molar del amoníaco en la mezcla.**

a) 5 mL de la disolución de amoníaco tienen una masa de  $5 \text{ mL} \times 0,895 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 4,475$  g. El 29% de esa cantidad es amoníaco puro: 1,298 g, que son 0,07634 moles. La concentración de amoníaco es 0,305 M.

b) Desconocemos la cantidad de agua de la disolución final. Debe ser un número cercano a 250 g. Si fuese así, tendríamos  $\frac{250}{18} = 13,89$  moles de agua y 0,07634 moles de amoníaco.

La fracción molar de amoníaco resultante es:

$$X_{\text{NH}_3} \approx \frac{0,07634}{0,07634 + 13,89} = 0,0055$$

**21. En 1 kg de agua se disuelven 727 L de amoníaco medidos a 20 °C y 744 mmHg. Si la densidad de la disolución resultante es 0,882 g/mL, calcula su concentración expresada en:**

**a) g/L;**

**b) molalidad;**

**c) fracción molar del soluto.**

En primer lugar, calculamos el número de moles de  $\text{NH}_3$ :  $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 29,62 \text{ mol}$ , que pesan 503,57 g.

a) La disolución pesa  $1000 + 503,57 = 1503,57 \text{ g}$ , que ocupan un volumen de:

$$\frac{1503,57 \text{ g}}{0,882 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 1705 \text{ mL}$$

Por tanto, la concentración en g/L es de  $\frac{503,57 \text{ g}}{1,705 \text{ L}} = 295,35 \text{ g/L}$

b) La molalidad es:  $m = \frac{29,62 \text{ moles de soluto}}{1 \text{ kg de agua}} = 29,62 \text{ m}$

c) La fracción molar de amoníaco es  $X_{\text{NH}_3} = \frac{29,62 \text{ mol}}{29,62 \text{ mol} + \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = 0,35$

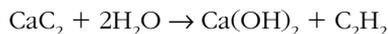
**22. Se dispone de una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 26% en masa y densidad 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Calcula el volumen de esta disolución necesario para preparar 100 mL de disolución de hidróxido de potasio 0,01 M.**

100 g de disolución ocupan  $\frac{100 \text{ g}}{1,25 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 80 \text{ mL}$ . Y, por otro lado, 26 g de KOH son 0,46 moles.

En 100 mL de disolución 0,01 M hay 0,001 moles de soluto. Para contener ese número de moles, debemos añadir un volumen de  $0,001 \text{ mol} \times \frac{80 \text{ mL}}{0,46 \text{ mol}} = 0,17 \text{ mL}$ .

**23. El carburo de calcio,  $\text{CaC}_2$ , reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio y acetileno. Calcula los gramos de  $\text{CaC}_2$  necesarios para obtener 10 L de acetileno, a 5 °C y 700 mmHg.**

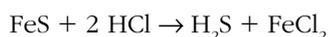
La reacción indicada es:



10 L de acetileno a 5 °C y 700 mmHg son 0,404 moles. Para obtener 0,404 moles de acetileno, hacen falta 0,404 moles de carburo de calcio; es decir,  $0,404 \times 64 = 25,9 \text{ g}$  de este compuesto.

**24. Calcula la pureza, expresada en % en masa, de una muestra de sulfuro de hierro (II), sabiendo que, al tratar 0,50 g de muestra con HCl (en exceso), se desprenden 100 mL de sulfuro de hidrógeno gas, medidos a 27 °C y 760 mmHg. (El otro producto de la reacción es cloruro de hierro (II)).**

La reacción indicada es:



El número de moles de sulfuro de hidrógeno obtenido es 0,004065 moles. Por tanto, en la muestra inicial había 0,004065 moles de FeS; es decir:

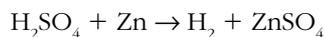
$$0,004065 \text{ mol} \times 87,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,357 \text{ g de FeS}$$

La pureza del mineral es:

$$\frac{0,357}{0,6} \times 100 = 71,47\%$$

- 25. Se mezclan 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% en masa y densidad 1,84 g/mL con 60 g de cinc. Sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 45%, calcula los litros de hidrógeno, medidos a 20 °C y 705 mmHg, producidos en la reacción.**

La reacción ajustada es:



El número de moles de ácido sulfúrico es:  $10 \text{ mL} \times 1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times \frac{0,98}{98} = 0,184 \text{ mol}$

El número de moles de cinc es:  $\frac{60 \text{ g}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,92 \text{ mol}$  (reactivo limitante)

Por tanto, el reactivo limitante es el ácido sulfúrico.

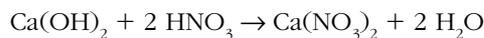
El número de moles de hidrógeno producidos, con un rendimiento del 45%, será:  $0,184 \times 0,45 = 0,083 \text{ mol}$  de hidrógeno, que en las condiciones indicadas ocupan 2,15 L.

- 26. Se hacen reaccionar 100 mL de una disolución 0,5 M de hidróxido de calcio con 100 mL de otra disolución 0,5 M de ácido nítrico. Calcula los gramos de nitrato de calcio que se forman.**

100 mL de Ca(OH)<sub>2</sub> 0,5 M contienen 0,05 mol de Ca(OH)<sub>2</sub>

100 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5 M contienen 0,05 mol de HNO<sub>3</sub>

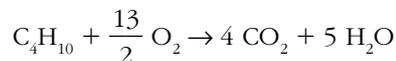
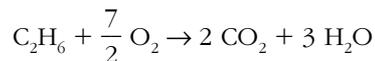
La reacción entre ellos es:



Reacción que indica que el reactivo limitante es el HNO<sub>3</sub>. Así, se formarán 0,025 mol de nitrato de calcio ( $M = 164 \text{ u}$ ), que pesan 4,1 g.

- 27. En un recipiente cerrado y vacío de 20 L se introducen 0,3 g de etano, 2,9 g de butano y 16 g de oxígeno, produciéndose la combustión a 225 °C. Calcula la composición en gramos de la mezcla final.**

Las reacciones de combustión que ocurren son:



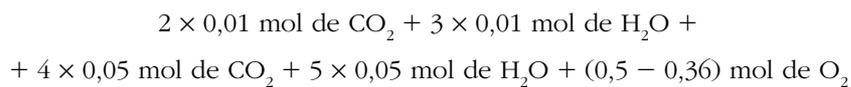
0,3 g de etano son 0,01 moles, que necesitarían 0,035 moles de oxígeno para quemarse.

2,9 g de butano son 0,05 moles, que necesitarían 0,325 moles de oxígeno para quemarse.

Así pues, son necesarios en total 0,36 moles de oxígeno para la combustión completa de los dos hidrocarburos.

Tenemos 0,5 mol de oxígeno, así que ambos hidrocarburos se queman en su totalidad.

Tras la combustión quedan:



La mezcla final está formada por:

0,22 moles de CO<sub>2</sub>; es decir, 9,68 g de CO<sub>2</sub> (50,42%)

0,28 moles de H<sub>2</sub>O; es decir, 5,04 g de H<sub>2</sub>O (26,25%)

0,14 moles de O<sub>2</sub>; es decir, 4,48 g de O<sub>2</sub> (23,33%)

## Problemas de Selectividad

1. La etiqueta de un frasco comercial de ácido clorhídrico especifica los siguientes datos: 35% en peso y densidad 1,18 g/mL. Calcula:

a) El volumen de la disolución necesario para preparar 300 mL de ácido clorhídrico 0,3 M.

b) El volumen de hidróxido de sodio 0,2 M necesario para neutralizar 100 mL de una disolución 0,3 M de ácido clorhídrico.

**Datos:** Masas atómicas relativas: H = 1; Cl = 35,45.

*Propuesto en Islas Baleares, en 2007*

a) En los 300 mL de HCl 0,3 M hay:

$$300 \text{ mL dis. HCl} \times \frac{0,3 \text{ mol}}{1000 \text{ mL dis.}} = 0,09 \text{ mol de HCl puro}$$

cantidad que deberemos tomar de la disolución comercial.

Vamos a calcular la molaridad de esta última disolución. Si tomamos 1 L de disolución, su masa valdrá:

$$m = V \cdot d; m = 1000 \text{ mL} \times 1,18 \text{ g/mL} = 1180 \text{ g de disolución}$$

De esta masa, solo el 35% es HCl puro, esto es:

$$\frac{1180 \text{ g de dis.} \times 35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dis.}} = 413 \text{ g de HCl puro}$$

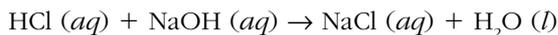
que, teniendo en cuenta su masa molar, 36,45 g/mol, equivale a:

$$\frac{413 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mol}}{36,45 \text{ g}} = 11,33 \text{ mol de HCl}$$

Y, como esta cantidad está, precisamente, en 1 L de disolución, la molaridad de la disolución comercial de HCl será 11,33. Por tanto, el volumen necesario será:

$$\frac{1000 \text{ mL dis. HCl}}{11,33 \text{ mol HCl}} = \frac{V}{0,09 \text{ mol HCl}}; V = 7,94 \text{ mL dis. comercial}$$

b) La reacción de neutralización que tiene lugar es:



Es decir, el proceso transcurre mol a mol.

En los 100 mL (la décima parte de 1 L) de HCl 0,3 M, habrá la décima parte de moles; esto es:  $0,3 \text{ mol}/10 = 0,03 \text{ mol}$  de HCl. Luego serán necesarios 0,03 mol de NaOH, que estarán contenidos en un volumen:

$$\frac{1000 \text{ mL dis. NaOH}}{0,2 \text{ mol NaOH}} = \frac{V}{0,03} \text{ mol NaOH};$$

$$V = 150 \text{ mL disolución NaOH } 0,2 \text{ M}$$

**2. Para determinar la riqueza de una partida de cinc se tomaron 50,0 g de una muestra homogénea y se trataron con ácido clorhídrico del 37% en peso y densidad 1,18 g/mL, consumiéndose 126 mL de ácido. La reacción de cinc con ácido clorhídrico produce cloruro de cinc e hidrógeno (H<sub>2</sub>). Calcula:**

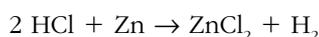
**a) La molaridad de la disolución de ácido clorhídrico.**

**b) El porcentaje de cinc en la muestra.**

**Datos: : Masas atómicas relativas: Cl = 35,45; H = 1,01; Zn = 65,37.**

*Propuesto en Castilla y León, en 2006*

La ecuación química ajustada que describe el proceso es:



a) Para calcular la molaridad del ácido clorhídrico vamos a tomar un litro de la disolución y hallar cuántos moles hay en ella. La masa del citado volumen es:

$$m = V \cdot d; \quad m = 1000 \text{ mL} \times 1,18 \text{ g/mL} = 1180 \text{ g}$$

de los cuales solo el 37% es ácido puro; esto es:

$$\frac{1180 \text{ g dis.} \times 37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dis.}} = 436,6 \text{ g de HCl}$$

Como su masa molar es 36,45 g/mol, tendremos:

$$\frac{436,6 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mol}}{36,45 \text{ g}} = 11,98 \text{ mol}$$

Al estar dicha cantidad en 1 L de disolución, la molaridad será, precisamente, 11,98.

b) Los 126 mL de la disolución ácida contienen:

$$m = V \cdot d; \quad m = 126 \text{ mL} \times 1,18 \text{ g/mL} = 148,7 \text{ g}$$

de los cuales son ácido puro:

$$\frac{148,7 \text{ g disolución} \times 37 \text{ g HCl g}}{100 \text{ g disolución}} = 55,02 \text{ g de HCl puro}$$

que equivalen a:

$$\frac{55,02 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mol}}{36,45 \text{ g}} = 1,51 \text{ mol de HCl}$$

Según la estequiometría de la reacción (véase el inicio del problema), de Zn hace falta la mitad de moles de los que hayan reaccionado de HCl; es decir:

1,51 mol/ 2 = 0,755 mol. Esta cantidad equivale a:

$$0,755 \text{ mol Zn} \times 65,37 \text{ g/mol} = 49,35 \text{ g de Zn}$$

Como la muestra contiene 50,0 g, la pureza o porcentaje de Zn en la muestra, *P*, será:

$$\frac{50 \text{ g}}{100\%} = \frac{49,35 \text{ g}}{P}; \quad P = 98,7\%$$

**3. Una muestra, que es una mezcla de bromuro sódico y bromuro potásico y que pesa 0,56 g, se trata con una disolución acuosa de nitrato de plata. De este modo, todo el bromo presente en la muestra precipita en forma de bromuro de plata, obteniéndose 0,97 g de este último compuesto.**

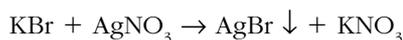
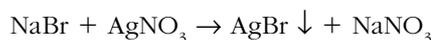
**a) Calcula la fracción molar de bromuro potásico presente en la mezcla original.**

**b) ¿Cuál es el volumen de disolución 1 M de nitrato de plata que se necesita para precipitar todo el bromo presente en la muestra?**

**Datos: Masas atómicas relativas: K = 39; Na = 23; Ag = 107,8; Br = 80; N = 14; O = 16.**

*Propuesto en La Rioja, en 2007*

a) Las dos reacciones que tienen lugar son:



donde el símbolo  $\downarrow$  indica que la especie señalada no es soluble en agua y precipita en el fondo del recipiente. Si llamamos  $x$  al número de gramos que hay de NaBr en la muestra, serán  $(0,56 - x)$  los gramos de KBr presentes en ella.

Teniendo en cuenta que:

– al ser la masa molar del AgBr 187,8 g/mol, el número de moles de esta sustancia que se forman vale:

$$\frac{0,97 \text{ g AgBr} \times 1 \text{ mol}}{187,8 \text{ gr}} = 5,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol de AgBr}$$

– el número de moles de AgBr que se forman en cada reacción coincide con el número de moles de NaBr o KBr que había en la muestra.

– las masas molares de NaBr y KBr son 103 g/mol y 119 g/mol, respectivamente.

Podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{x}{103} + 0,56 - \frac{0,56 - x}{119} = 5,17 \cdot 10^{-3}; \quad x = 0,356 \text{ g}$$

Es decir, la muestra contiene 0,356 g de NaBr y 0,204 g de KBr.

Entendiendo que el enunciado pide que calculemos la fracción expresada en gramos (un tanto por uno), nos queda:  $0,356 \text{ g}/0,56 \text{ g} = 0,636$  (63,6%)

b) La cantidad de  $\text{AgNO}_3$  que se necesita coincide con el número total de moles de AgBr formados (observa la estequiometría); esto es,  $5,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

Por tanto, el volumen necesario será:

$$\frac{1000 \text{ mL dis. AgNO}_3}{1 \text{ mol AgNO}_3} = \frac{V}{5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3}; \quad V = 5,17 \text{ mL disolución 1 M}$$

**4. El ácido ascórbico contiene solo C, H y O. En la combustión de 1,176 g de dicho ácido se desprenden 1,763 g de CO<sub>2</sub> y 0,483 g de H<sub>2</sub>O. Calcula:**

**a) La composición centesimal del ácido ascórbico.**

**b) Su fórmula empírica.**

**Datos: Masas atómicas: C = 12,0; O = 16,0; H = 1,0.**

*Propuesto en Murcia, en 2008*

a) En la combustión de un compuesto orgánico, todo su C pasa a CO<sub>2</sub>, y todo su H, a H<sub>2</sub>O. Teniendo en cuenta las masas molares de CO<sub>2</sub>, 44,0 g/mol, y H<sub>2</sub>O, 18,0 g/mol, podremos escribir:

$$\frac{44,0 \text{ g CO}_2}{12,0 \text{ g C}} = \frac{1,763 \text{ g}}{x}; \quad x = 0,481 \text{ g de C}$$

$$\frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{2,0 \text{ g H}} = \frac{0,483 \text{ g}}{y}; \quad y = 0,0537 \text{ g de H}$$

La masa de O la obtenemos por diferencia:

$$1,176 \text{ g} - (0,481 \text{ g} + 0,0537 \text{ g}) = 0,641 \text{ g de O}$$

La composición centesimal del ácido ascórbico será:

$$\frac{1,176 \text{ g}}{0,481 \text{ g C}} = \frac{100 \text{ g}}{\% \text{ C}}; \quad 40,9\% \text{ C}$$

$$\frac{1,176 \text{ g}}{0,0537 \text{ g H}} = \frac{100 \text{ g}}{\% \text{ H}}; \quad 4,6\% \text{ H} \quad \frac{1,176 \text{ g}}{0,641 \text{ g O}} = \frac{100 \text{ g}}{\% \text{ O}}; \quad 54,5\% \text{ O}$$

b) Si dividimos la masa de cada elemento por su masa molar, tendremos el número de moles de átomos de cada elemento que hay en 1,176 g de ácido ascórbico. Es decir:

$$\frac{0,481 \text{ g C}}{12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04 \text{ mol de C}; \quad \frac{0,0537 \text{ g H}}{1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0537 \text{ mol de H}$$

$$\frac{0,641 \text{ g C}}{16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04 \text{ mol de O}$$

Para obtener esta relación en números enteros, dividimos los tres valores por el menor de ellos:

$$\frac{0,04 \text{ mol C}}{0,0537} = 0,75 \text{ mol C}; \quad \frac{0,0537 \text{ mol H}}{0,0537} = 1 \text{ mol H};$$

$$\frac{0,04 \text{ mol O}}{0,0537} = 0,75 \text{ mol O}$$

Y ahora vamos multiplicando por 1, 2, 3, ..., hasta que nos salgan los menores valores enteros, lo cual obtenemos al multiplicar por cuatro: 3 mol C, 4 mol H, 3 mol O. Por tanto, la fórmula empírica es C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

## Actividades del interior de la unidad

- 1. En una reacción química varía la energía química del sistema. ¿Va este hecho en contra del principio de conservación de la energía?**

No. El balance energético de la reacción comprende tanto la energía química del sistema como la energía suministrada o liberada en ella.

- 2. Un gas encerrado en un cilindro aumenta su volumen 25 cm<sup>3</sup> a la presión constante de 2 atm. Calcula el trabajo de expansión que experimenta.**

El trabajo de expansión es de 50 atm · cm<sup>3</sup> o, lo que es igual, 5,07 julios.

- 3. ¿A qué temperatura expresada en °C equivale el cero absoluto, 0 K?**

0 K son -273,25 °C.

- 4. Un cuerpo aumenta su temperatura 12 °C. Expresa esta variación en kelvin.**

El cuerpo ha aumentado su temperatura 12 K.

- 5. Define brevemente pero con precisión qué son: a) variables intensivas; b) variables extensivas; c) variables función de estado. Pon un ejemplo de cada una de ellas.**

a) Variables intensivas son las que no dependen del tamaño del sistema. La presión, la temperatura o la densidad son variables intensivas.

b) Las variables extensivas dependen del tamaño del sistema. El volumen, la masa o la energía interna son variables extensivas.

c) Para las variables que son función de estado su diferencia en un proceso solo depende de su valor en los estados inicial y final, no del camino recorrido en el proceso. Son funciones de estado la entropía, la entalpía y la energía libre.

- 6. ¿Cuánto calor hace falta para elevar la temperatura de 10,5 g de agua desde 21 °C hasta 37 °C? Supón que en ese intervalo de temperaturas el calor específico del agua es constante y vale 4,18 J · g<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup>.**

Hace falta:  $Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 10,5 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot 16 \text{ °C} = 702,24 \text{ J}$ .

- 7. En un calorímetro se mezclan 50 g de agua a 20 °C con 20 g de agua a 70 °C. Despreciando la contribución de la masa del propio calorímetro, ¿cuál será la temperatura final o de equilibrio?**

Llamamos  $T$  a la temperatura final del agua y aplicamos dos veces la ecuación [3] del texto:  $50 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (T - 20) = 20 \cdot c_{\text{agua}} \cdot (70 - T)$ ; de aquí,  $T = 34,3 \text{ °C}$

**8. Explica por qué en un proceso cíclico se cumple siempre que:**

$$W = -q$$

Si el proceso es cíclico,  $\Delta U = 0$ ; por tanto,  $0 = q + W$  y  $W = -q$

**9. Un recipiente que contiene 1,20 mol de  $N_2$  a 298 K se encuentra a una presión de 1,75 atm. Calcula el trabajo intercambiado con su entorno cuando se expande hasta la presión de 1,00 atm a temperatura constante.**

El trabajo intercambiado es:

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$W = 1,20 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln (1,75) = -16,41 \text{ atm} \cdot \text{L} = -1663,79 \text{ J}$$

**10. Para un proceso,  $q = 40 \text{ J}$  y  $W = 25 \text{ J}$ . Se repite el proceso en otras condiciones, pero empezando y acabando en los mismos estados. Calcula  $W$ , sabiendo que  $q = -8 \text{ J}$ .**

$\Delta U = q + W = 40 + 25 = 65 \text{ J}$ . Como  $U$  es función de estado,  $\Delta U$  no varía. Por tanto,  $W = \Delta U - q = 65 - (-8) = 73 \text{ J}$ .

**11. Cuando la reacción:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ , transcurre a  $25^\circ \text{C}$  y volumen constante, el calor desprendido es de  $41 \text{ kJ}$ . Calcula la variación de entalpía si la reacción transcurre a la misma temperatura y a la presión constante de  $1 \text{ atm}$ .**

El primer dato indica que:  $\Delta U = 41 \text{ kJ}$ .

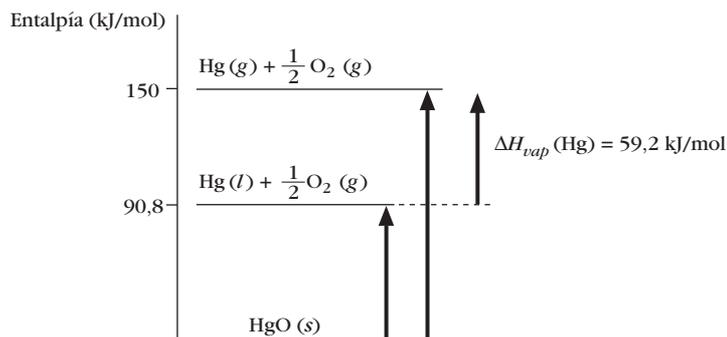
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta U + \Delta(n \cdot R \cdot T) = \Delta U + R \cdot T \cdot \Delta n = \Delta U + R \cdot T \cdot (-2) = 45,96 \text{ kJ}$$

**12. Para una reacción dada solo sabemos que transcurre a  $273 \text{ K}$  y  $1 \text{ bar}$ . ¿Podemos afirmar que tiene lugar en condiciones estándar?**

No. Las condiciones estándar también se refieren al estado de los reactivos y de los productos.

**13. El óxido de mercurio (II) es un sólido que se descompone térmicamente en sus elementos. Dibuja en una misma figura los diagramas entálpicos correspondientes según que el Hg se forme en estado líquido o en estado vapor.**

La descomposición en oxígeno (gas) y mercurio líquido requiere menos energía que la descomposición en oxígeno (gas) y mercurio vapor:



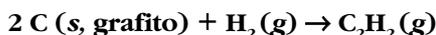
- 14. La entalpía de la reacción de oxidación de 1 mol de SO<sub>2</sub> gas a SO<sub>3</sub> gas es ΔH = -99,1 kJ. Calcula el calor absorbido o desprendido (indica qué opción) en la oxidación de 1,5 g de SO<sub>2</sub>.**

En la oxidación de 1 mol de SO<sub>2</sub> (es decir, 64,04 g) se desprenden 99,1 kJ. Por tanto, en la oxidación de 1,5 g se desprenderán 2,32 kJ.

- 15. ¿Podemos aplicar la ley de Hess a cualquier tipo de calor?**

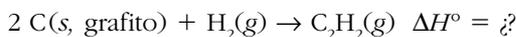
Podemos aplicarla a cualquier función energética que sea función de estado (energía interna, entalpía, energía libre).

- 16. Sabiendo que la entalpía de combustión estándar de 1 mol de acetileno gas, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, es -1 299,4 kJ, calcula la entalpía de reacción estándar de:**

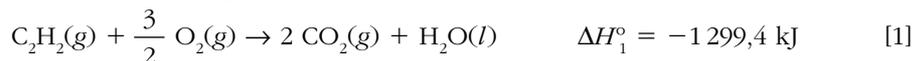


**Utiliza los datos que necesites del ejercicio resuelto 8.**

La reacción cuya entalpía desconocemos es:



El enunciado nos da la siguiente ecuación termoquímica como dato:



Y, a partir del ejercicio resuelto 8, tenemos otras dos ecuaciones termoquímicas como datos:



Aplicando la ley de Hess y combinando las tres ecuaciones (invertimos la ecuación [1], multiplicamos por 2 la ecuación [2] y sumamos la ecuación [3]) obtenemos la ecuación «problema»; y podemos escribir:

$$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_1^\circ + 2 \times \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$$

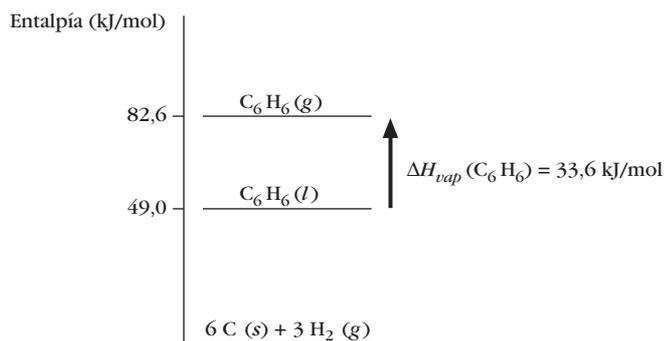
Sustituimos datos numéricos:

$$\Delta H_r^\circ = -(-1 299,4) \text{ kJ} + 2 \times (-393,5) \text{ kJ} + (-285,8) \text{ kJ}$$

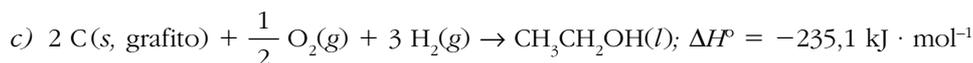
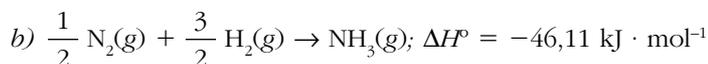
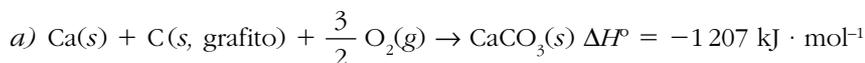
de donde:

$$\Delta H_r^\circ = 1 299,4 \text{ kJ} - 787 \text{ kJ} - 285,8 \text{ kJ} = 226,6 \text{ kJ}$$

- 17. El proceso de formación del benceno a partir de sus elementos es endotérmico. Dibuja en una misma figura los correspondientes diagramas entálpicos según que el benceno se forme en estado: a) líquido o, b) gas. Señala en la figura la entalpía de vaporización de dicha sustancia.**



**18. Escribe las ecuaciones termoquímicas que describen las reacciones de formación a partir de sus elementos de: a) carbonato de calcio; b) amoníaco; c) etanol.**



**19. Calcula el calor absorbido o desprendido en la combustión completa de 1 kg de butano gas. Si se desprendiese calor, calcula la masa de agua que podríamos calentar desde  $-10^\circ\text{C}$  hasta  $28^\circ\text{C}$  (a  $p = 1 \text{ atm}$ ).**

El calor de combustión del butano es  $-2657,4 \text{ kJ/mol}$ . Al quemar 1 kg de butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10} = 58 \text{ g/mol}$ ) se desprenden:

$$\frac{1000 \text{ kg}}{58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17,24 \text{ mol}$$

$$17,24 \text{ mol} \times (-2657,4) \text{ kJ/mol} = -45\,817,2 \text{ kJ}$$

Ese calor puede calentar desde  $-10^\circ\text{C}$  hasta  $28^\circ\text{C}$  una masa que calculamos como:

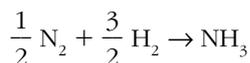
$$\text{Calor combustión} = m \cdot C_p(\text{hielo}) \cdot \Delta T + \Delta H_{\text{fusión}}(\text{hielo}) + m \cdot C_p(\text{agua}) \cdot \Delta T$$

de donde se obtiene:

$$m = 96,9 \text{ kg de agua}$$

**20. Utilizando energías de enlace, calcula la entalpía de la reacción de formación del amoníaco a partir de sus elementos.**

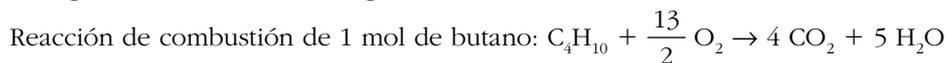
El proceso es:



$$\text{Por tanto, } \Delta H_r = \frac{1}{2} \cdot E_e(\text{N}\equiv\text{N}) + \frac{3}{2} \cdot E_e(\text{H}-\text{H}) - 3 \cdot E_e(\text{H}-\text{N}) =$$

$$= \frac{1}{2} \times 946 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 389 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**21. A partir de datos de energías de enlace y sabiendo que la entalpía de combustión de 1 mol de butano es  $-2642 \text{ kJ}$ , cuando todo el proceso transcurre en fase gaseosa, calcula la energía media del enlace O—H.**



$$\text{Enlaces reactivos: } 3(\text{C}-\text{C}) = 3 \times 347 = 1\,041 \text{ kJ}$$

$$10(\text{C}-\text{H}) = 10 \times 414 = 4\,140 \text{ kJ}$$

$$\frac{13}{2}(\text{O}=\text{O}) = \frac{13}{2} \times 498 = 3\,237 \text{ kJ}$$

$$\text{Enlaces productos: } 2 \times 4(\text{C}=\text{O}) = 8 \times 799 = 6\,392 \text{ kJ}$$

$$10(\text{H}-\text{O}) = 10 \cdot x$$

$$\begin{aligned} \Delta H_c &= \text{Energía (enlaces rotos)} - \text{Energía (enlaces formados)} = \\ &= (1\,041 + 4\,140 + 3\,237) - (6\,392 + 10 \cdot x) = -2\,642 \text{ kJ}; \quad x = 466,8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**22. Define la energía reticular y explica por qué no puede medirse directamente.**

La energía reticular es la energía de cohesión de los cristales iónicos que forman este tipo de compuestos.

No puede medirse porque se refiere a un proceso hipotético o imaginario: la formación de un cristal iónico a partir de los iones aislados. No es posible mantener a los iones aislados y separados en fase gaseosa.

**23. Calcula la energía reticular del LiF con los siguientes datos (en kJ/mol):**

**Sublimación de litio:** +155,2

**Disociación de F<sub>2</sub>:** +150,6

**Ionización de litio:** +520

**Afinidad electrónica del flúor:** -328

**Entalpía de formación del fluoruro de litio:** -594,1

$$\begin{aligned} E_r &= \Delta H_f^\circ (\text{LiF}, s) - E_{af} (\text{F}) - E_i (\text{Li}) - \Delta H_{sub} (\text{Li}) - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} (\text{F}_2) = \\ &= -594,1 - (-328) - 520 - 155,2 - \frac{1}{2} \times 150,6 = -1017 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

**24. En comparación con el ejercicio anterior, razona si será estable el compuesto LiF<sub>2</sub>. ¿Qué términos se ven afectados favorablemente? ¿Y cuáles desfavorablemente?**

No será estable, porque los términos que se ven afectados favorablemente (mayor atracción iónica y afinidad electrónica de dos átomos de flúor) no compensan los desfavorables (disociación de un mol completo de F<sub>2</sub> y, sobre todo, la segunda energía de ionización del litio).

**25. Razona el signo de ΔS en los siguientes procesos:**

**a) Combustión del carbono.**

**b) Sublimación del yodo.**

a) La combustión de un sólido supone una degeneración de la materia: aumenta el desorden y por eso la entropía aumenta: ΔS es positivo.

b) La sublimación consiste en el paso de sólido a vapor: aumenta el desorden y, por tanto, la entropía: ΔS es también positiva.

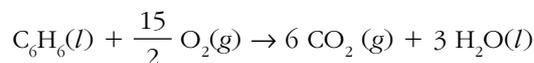
**26. Calcula la variación de entropía que experimenta 1 mol de agua sólida al fundir a 0 °C y 1 atm. Supón que el proceso es reversible.**

$$Q_{fusión} (\text{H}_2\text{O}) = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \times 4,184 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6019,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{6019,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**27. Calcula la variación de entropía asociada a la reacción de combustión completa del benceno líquido. Utiliza los datos de entropías molares estándares del apéndice del texto.**

Reacción de combustión del benceno líquido:



Aplicando la ecuación:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum m \cdot S^\circ (\text{reactivos})$$

tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= 6 \times 213,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \times 69,61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 173,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - \frac{15}{2} \times \\ &\quad \times 205,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_r^\circ &= -219,72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**28. Razona la veracidad de la proposición referida a la reacción:**



«Como es espontánea a cualquier temperatura y  $\Delta S$  es positivo, debe ser  $\Delta H < 0$ ».

Si es espontánea,  $\Delta G < 0$ .  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , por tanto,  $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ .

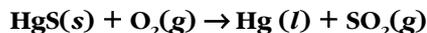
$\Delta H$  es la suma de una cantidad positiva y de una cantidad negativa.

La proposición NO es cierta.

**29. Para la reacción de la fotosíntesis se sabe que  $\Delta H_r = +2813 \text{ kJ/mol}$ . ¿Qué podemos decir acerca de su espontaneidad?**

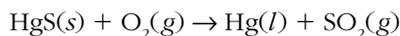
En la reacción mencionada se forman moléculas complejas a partir de moléculas sencillas: su variación de entropía será negativa. Por tanto,  $\Delta G$  es la suma de dos términos positivos. La reacción no puede ser espontánea nunca.

**30. Para la reacción:**



**Calcula el intervalo de temperaturas para el cual el proceso es espontáneo. Utiliza datos tabulados de  $\Delta H$  y  $S$ .**

El proceso es:



Por tanto, a 25 °C es:

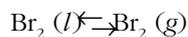
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2, g) - \Delta H_f^\circ (\text{HgS}, s) = -296,8 - (-58,2) = -238,6 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= S^\circ (\text{Hg}, l) + S^\circ (\text{SO}_2, g) - S^\circ (\text{HgS}, s) - S^\circ (\text{O}_2, g) = \\ &= 76 + 248 - 82 - 205 = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Como  $\Delta H_r^\circ < 0$  y  $\Delta S_r^\circ > 0$ , el proceso es espontáneo a cualquier temperatura, ya que  $\Delta G_r^\circ < 0$ , sea cual sea el valor de  $T$ .

**31. Busca valores, para el bromo líquido y gaseoso, de las entalpías de formación y de las entropías absolutas. Suponiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, calcula el punto normal de ebullición del  $\text{Br}_2$ .**

En el punto normal de ebullición, el líquido y el vapor están en equilibrio a la presión de 1 atm. Por tanto,  $\Delta G = 0$ . El proceso que nos interesa es:



De aquí, tendremos:

$$\Delta H_{vap}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{Br}_2, g) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Br}_2, l) = 30,91 - 0 = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{vap}^{\circ} = S^{\circ}(\text{Br}_2, g) - S^{\circ}(\text{Br}_2, l) = 245,5 - 152,2 = 93,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La temperatura buscada es la de equilibrio:

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{\Delta S_{vap}^{\circ}} = \frac{30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{93,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 331,3 \text{ K, es decir, } 58 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

(el punto de ebullición experimental del bromo es  $58,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## Actividades del final de la unidad

1. Calcula el trabajo que desarrolla el gas encerrado en un cilindro cuando experimenta una expansión de  $50 \text{ cm}^3$  sometido a la presión constante de  $5 \text{ atm}$ . Expresa el resultado en julios.

$$W = -p \cdot V = -\left(5 \text{ atm} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \times \left(50 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) = -25,3 \text{ J}$$

2. Un sistema recibe  $200 \text{ cal}$  del ambiente y realiza un trabajo de  $500 \text{ J}$  sobre sus alrededores. Calcula la variación de energía interna del sistema.

$$\Delta U = q + W ; \Delta U = 200 \text{ cal} \times \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} - 500 \text{ J} = +336,8 \text{ J}$$

3. Explica el significado de los siguientes conceptos:

a) Paredes adiabáticas.

b) Sistema cerrado.

c) Proceso isócoro.

d) Trabajo  $p \cdot V$ .

a) Que no permiten el paso de calor. b) No intercambia materia con el ambiente. c) A volumen constante. d) Trabajo de expansión-compresión.

4. Se mezclan rápidamente  $100 \text{ g}$  de agua a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $200 \text{ g}$  de agua a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . ¿Cuál será la temperatura final del agua?

Llamamos  $T$  a la temperatura final:

$$m_1 \cdot c \cdot \Delta T = m_2 \cdot c \cdot \Delta T ; 100 (T - 10) = 200 \cdot (80 - T) ; T = 56,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

5. ¿Cuánto hielo a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  puede fundirse utilizando  $50 \text{ g}$  de agua caliente a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

Datos:  $c_p(\text{agua}) = 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$q_{\text{fusión}}(\text{hielo}) = 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$

Cuando el agua se enfría desde  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , se desprende:

$$q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T = 50 \text{ g} \times 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 65 \text{ K} = 13598 \text{ J}$$

Con este calor, se pueden fundir:

$$13598 \text{ J} \times \frac{1 \text{ cal}}{4,184 \text{ J}} \times 80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} = 40,6 \text{ g de hielo a } 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

6. Explica la diferencia entre las funciones de estado y las que no lo son. Pon ejemplos.

Las funciones de estado, como la energía, «no tienen memoria», es decir, su valor solo depende del estado del sistema y no de cómo se ha llegado a él.

El trabajo y el calor no son funciones de estado, en general, porque su valor sí depende del camino concreto por el que se ha alcanzado un determinado estado.

7. Un sistema realiza un proceso cíclico en el cual recibe un trabajo de 2,3 kJ. Obtén  $\Delta U$  y  $q$  para él.

Proceso cíclico:  $\Delta U = 0$ . Como  $W = +2,3$  kJ,  $q = -W = -2,3$  kJ

8. Demuestra que, si solo existe trabajo  $p \cdot V$ , se cumple que  $\Delta U = q_v$  y  $\Delta H = q_p$ .

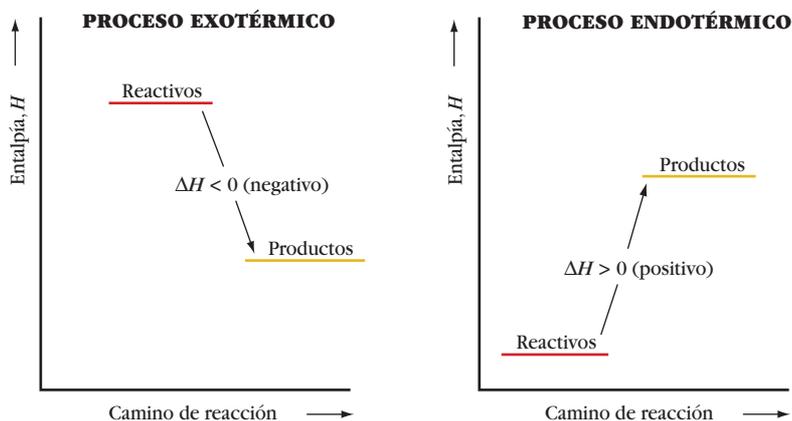
$\Delta U = q + W$ . Si solo hay trabajo  $p \cdot V$ ,  $\Delta U = q - p \cdot \Delta V$

Por tanto, a volumen constante,  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta U = q_v$

Por otra parte,  $\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$ .

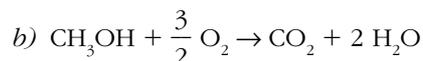
A presión constante,  $\Delta p = 0$   $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = q_p - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V$ ;  $\Delta H = q_p$

9. Explica la diferencia entre reacciones endotérmicas y exotérmicas utilizando diagramas entálpicos.



10. El metanol es un posible sustituto de las gasolinas como combustible en los motores de explosión. Si la entalpía de combustión del metanol vale  $\Delta H_c = -762$  kJ/mol: a) halla el calor liberado cuando se queman 200 g de metanol en exceso de oxígeno; b) ¿qué masa de  $O_2$  se consume cuando se liberan 1 225 kJ de calor?

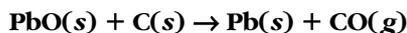
$$a) 200 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol metanol}}{32 \text{ g}} \times \frac{762 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 4762,5 \text{ kJ se liberan;}$$



$$1225 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol}}{762 \text{ kJ}} = 1,61 \text{ mol de CH}_3\text{OH. Por tanto:}$$

$$1,61 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{3/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 77,3 \text{ g O}_2$$

11. Calcula  $\Delta H_r$  para el proceso:



sabiendo que debemos aportar 23,8 kJ para transformar en Pb 49,7 gramos de PbO.

$$\frac{23,8 \text{ kJ}}{49,7 \text{ g}} \times \frac{223,2 \text{ g}}{1 \text{ mol PbO}} = 106,9 \text{ kJ} ; \Delta H_r = +106,9 \text{ kJ}$$

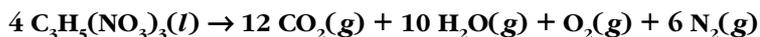
12. Calcula cuánto calor se desarrolla en la producción de 283 kg de cal apagada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sabiendo que:



$$q = \frac{-65,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2} \times \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{74 \text{ g}} \times 283 \cdot 10^3 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 = -2,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Se desarrollan  $2,5 \cdot 10^5$  kJ de calor.

13. La nitroglicerina,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , es un explosivo que se descompone según la reacción:



para la cual,  $\Delta H_r^\circ = -5700 \text{ kJ}$ , a  $25^\circ \text{C}$

a) A partir de valores tabulados, calcula  $\Delta H_f^\circ$  de la nitroglicerina.

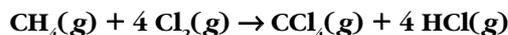
b) Obtén el calor desprendido cuando se descomponen 30 g de nitroglicerina.

$$a) 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = 12 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, g) + 10 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta H_r^\circ = \\ = 12 \times (-394,4) + 10 \times (-241,8) - (-5700)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{nitroglicerina}) = -362,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

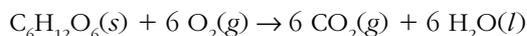
$$b) \frac{-5700 \text{ kJ}}{4 \text{ mol}} \times \frac{4 \text{ mol}}{227 \text{ g}} \times 30 \text{ g} = 188 \text{ kJ. Por tanto, se desprenden 188 kJ de calor.}$$

14. A partir de tablas termodinámicas, obtén  $\Delta H_r^\circ$  para el siguiente proceso, a  $25^\circ \text{C}$ :



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CCl}_4, g) + 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HCl}, g) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4, g) = \\ = -102,9 + 4 \times (-92,3) - (-74,8) = -397,3 \text{ kJ.}$$

15. El calor de combustión de la glucosa, de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , para dar  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , tiene un valor  $\Delta H_c = 2820 \text{ kJ/mol}$ , a  $25^\circ \text{C}$  y 1 atm. Calcula  $\Delta H_f^\circ$  para este compuesto.



$$\Delta H_c = 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, g) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, s)$$

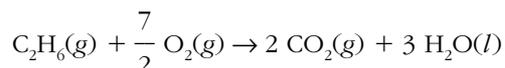
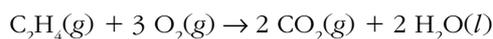
$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, s) = 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,8) - (-2820) = -1255,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. Las entalpías de combustión del eteno y del etano son, respectivamente,  $-1\,410\text{ kJ/mol}$  y  $-1\,560\text{ kJ/mol}$ . Determina:

a)  $\Delta H_f^\circ$  para el etano y para el eteno.

b) Razona si el proceso de hidrogenación del eteno es endotérmico o exotérmico.

c) Calcula el calor que se desprende en la combustión de 50 g de cada gas.



$$\begin{aligned} a) \Delta H_f^\circ(\text{eteno}) &= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c^\circ(\text{eteno}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 2 \times (-285,8) - (-1\,410) = +51,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{etano}) &= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c^\circ(\text{etano}) = \\ &= 2 \times (-393,5) + 3 \times (-285,8) - (-1\,560) = -84,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ . Como  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$ , el proceso es exotérmico, ya que  $\Delta H_r^\circ = 0$

$$c) \text{Eteno} = \frac{-1\,410\text{ kJ}}{1\text{ mol}} \times \frac{1\text{ mol}}{28\text{ g}} \times 50\text{ g} = -2\,518\text{ kJ de calor}$$

$$\text{Etano} = \frac{-1\,560\text{ kJ}}{1\text{ mol}} \times \frac{1\text{ mol}}{30\text{ g}} \times 50\text{ g} = -2\,600\text{ kJ de calor}$$

17. Explica por qué los cálculos que se realizan con energías de enlace son solo aproximados. Pon ejemplos.

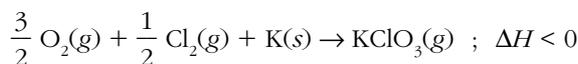
Las energías de enlace son, en general, valores medios. Por eso, los cálculos solo pueden ser aproximados. Así, por ejemplo, el valor de la energía del enlace O—H que se tabula procede de tener en cuenta muchas moléculas: agua, alcoholes, etc.

18. La reacción de descomposición del  $\text{KClO}_3(\text{s})$  para dar  $\text{KCl}(\text{s})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  tiene una entalpía estándar de  $-22,3\text{ kJ}$ . Sabiendo que  $\Delta H_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) = -436,7\text{ kJ/mol}$ , calcula  $\Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3, \text{s})$ . Explica qué indica el signo de la entalpía calculada.



$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{KCl}, \text{s}) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3, \text{s}); \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3, \text{s}) = -436,7 - (-22,3) = \\ &= -414,4\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

El signo de la entalpía indica que la reacción de formación de  $\text{KClO}_3$  a partir de sus elementos es exotérmica:



19. A partir de valores tabulados de energía de enlace (tabla 2, unidad 3), calcula los valores aproximados de  $\Delta H_f^\circ$  para los procesos:

a)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ ; b)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ; c)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

$$a) \Delta H_r^\circ \approx E_e(\text{N}\equiv\text{N}) + E_e(\text{O}=\text{O}) + 2 E_e(\text{N}=\text{O}) = 946 + 498 - 2 \times 590 = +264 \text{ kJ}$$

$$b) \Delta H_r^\circ \approx E_e(\text{H}-\text{H}) + E_e(\text{O}=\text{O}) - 2 \cdot E_e(\text{H}-\text{O}) - E_e(\text{O}-\text{O}) = \\ = 436 + 498 - 2 \times 464 - 142 = -136 \text{ kJ}$$

$$c) \Delta H_r^\circ \approx E_e(\text{C}\equiv\text{C}) + E_e(\text{Cl}-\text{Cl}) - E_e(\text{C}=\text{C}) - 2 \cdot E_e(\text{C}-\text{Cl}) = \\ = 837 + 243 - 611 - 2 \times 339 = -209 \text{ kJ}$$

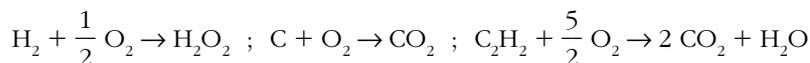
**20. Para los siguientes combustibles, se facilita entre paréntesis la entalpía de combustión en kJ/mol: H<sub>2</sub> (-242), C (-394), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (-1 256), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (-1 235) y CH<sub>4</sub> (-802). ¿Cuál de ellos tiene un mayor poder calorífico por gramo de combustible? ¿Cuál consume más oxígeno por gramo de combustible?**

$$\text{H}_2: -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} = -121 \text{ kJ/g}; \quad \text{C}: -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = -32,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: -1 256 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} = -48,3 \text{ kJ/g}; \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: -1 235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = -26,8 \text{ kJ/g}$$

$$\text{CH}_4: -802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g}} = -50,1 \text{ kJ/g}$$

El hidrógeno, H<sub>2</sub>, tiene el mayor poder calorífico por gramo de combustible. Las correspondientes reacciones de combustión son:



Por tanto, el hidrógeno es igualmente el combustible que consume más oxígeno por gramo.

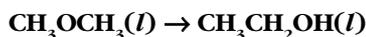
**21. Por medio de las energías de enlace tabuladas (tabla 2, unidad 3), obtén un valor aproximado de la entalpía de la reacción: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>.**

**¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico?**

$$\Delta H_r^\circ = E_e(\text{O}-\text{O}) - \frac{1}{2} \cdot E_e(\text{O}=\text{O}) = 142 - \frac{1}{2} \times 498 = -107 \text{ kJ}$$

El proceso es exotérmico.

**22. Las entalpías estándar de combustión del etanol y del éter metílico, dos disolventes orgánicos muy utilizados en el laboratorio, son, a 25 °C, -1 235 kJ · mol<sup>-1</sup> y -1 247 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcula ΔH<sub>r</sub>, a 25 °C, para el proceso:**



La reacción propuesta puede obtenerse como la combustión del éter metílico menos la combustión del etanol:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_r^\circ(\text{éter}) - \Delta H_c^\circ(\text{alcohol}) = -1 247 - (-1 235) = -12 \text{ kJ}$$

- 23. Suponer que la entalpía estándar de formación de todos los elementos puros es nula «a cualquier temperatura», ¿no viola algún principio básico? ¿Significa eso que la entalpía no varía con la temperatura?**

No, ya que se trata de un nivel «relativo» para el cálculo de las entalpías de reacción a una determinada temperatura. Es como suponer que la altura del suelo del laboratorio vale  $h = 0$  en experimentos de caída de objetos. Por supuesto, la entalpía de cualquier sustancia, cuyo valor absoluto no se puede conocer, aumenta con la temperatura.

- 24. Enuncia el segundo principio de la termodinámica usando el concepto de entropía.**

La entropía de un sistema aislado nunca disminuye en un proceso espontáneo.

- 25. ¿Puede disminuir la entropía de un sistema? ¿No es una violación del segundo principio? Pon ejemplos.**

Sí puede disminuir; para ello, basta que ceda calor a temperatura constante. Esto no viola el segundo principio; solo la entropía de un sistema aislado no puede disminuir espontáneamente. El agua líquida, cuando se congela a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , disminuye su entropía.

- 26. Calcula el aumento de entropía que experimenta un cuerpo que, en contacto con un foco térmico a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , recibe  $43,2\text{ kJ}$  de calor.**

$$\Delta S \geq \frac{q}{T}; \Delta S \geq \frac{43,2\text{ kJ}}{(250 + 273)\text{ K}}; \Delta S \geq 82,6\text{ J/K}$$

- 27. A diferencia de lo que sucede con  $U$ ,  $H$  y  $G$ , se pueden obtener entropías absolutas de cualquier sustancia. ¿Serán nulas las entropías de los elementos puros? ¿Puede ser negativa la entalpía absoluta de alguna sustancia a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?**

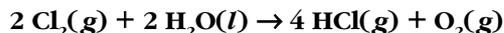
El tercer principio de la termodinámica (no estudiado en el texto) permite calcular entropías absolutas. Estas entropías absolutas son siempre positivas, tanto para elementos puros como para compuestos.

Como la entropía absoluta siempre crece al aumentar la temperatura desde el cero absoluto, no existen entropías absolutas negativas, ni a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ni a ninguna otra temperatura.

- 28. Para cierto proceso tenemos los siguientes valores:  $\Delta H = -240\text{ kJ}$  y  $\Delta S = -110\text{ J/K}$ . Suponiendo que, aproximadamente, los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura, ¿a qué temperatura alcanzará el equilibrio el sistema?**

$$\text{En el equilibrio, } \Delta G = 0; T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-240 \cdot 10^3\text{ J}}{-110\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2182\text{ K}$$

29. Determina si el proceso:



es espontáneo en condiciones estándar. Usa, para ello, los valores tabulados de  $\Delta G_f^\circ$  (véase el apéndice del libro).

$$\Delta G_r^\circ = 4 \cdot \Delta G_f^\circ (\text{HCl}, \text{g}) - 2 \cdot \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4 \times (-95,3) - 2 \times (-237,1) = +93 \text{ kJ}$$

El proceso no es espontáneo en condiciones estándar.

30. Indica qué parejas de valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no conducen nunca a un estado de equilibrio en el sistema.

Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G > 0$  a cualquier temperatura. Por otra parte, si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$  a cualquier temperatura.

En estos dos casos no hay estado de equilibrio posible.

31. A 25 °C, tenemos:



Para esa misma reacción,  $\Delta G_r^\circ = -257,19 \text{ kJ}$ . ¿A qué temperatura ya no será espontánea la reacción, en condiciones estándar?

Como  $\Delta G_r^\circ = 4 \cdot \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$ , podemos despejar  $\Delta S_r^\circ$  y sustituir datos numéricos:

$$\Delta S_r^\circ = \frac{-282,98 \text{ kJ} + 257,19 \text{ kJ}}{(25 + 273) \text{ K}} = -86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Suponiendo que  $\Delta H_r^\circ$  y  $\Delta S_r^\circ$  son constantes con la temperatura, será:

$$T_{eq} = \frac{-282,98 \text{ kJ}}{-86,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 3271 \text{ K}$$

Si  $T > T_{eq}$ , el proceso deja de ser espontáneo.

32. Para cierta reacción química  $\Delta H_r^\circ = +8 \text{ kJ}$  y  $\Delta S_r^\circ = +90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Delimita los márgenes de temperatura en los que la reacción es o no espontánea. Supón que  $\Delta H_r^\circ$  y  $\Delta S_r^\circ$  no varían con la temperatura.

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{8 \text{ kJ}}{0,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 89 \text{ K}$$

Entre 0 y 89 K, el proceso no es espontáneo ( $\Delta G > 0$ ).

Por encima de 89 K, el proceso es espontáneo ( $\Delta G < 0$ ).

**33. Para el proceso:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Calcula:**

**a) La variación de entropía de la reacción; b) ¿por qué las entropías de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  no son nulas?; c) Si  $\Delta S_r^\circ < 0$ , ¿será espontáneo el proceso?**

a) Para la reacción propuesta, será:

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} \times 205,1 = \\ &= -163,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

b) Las entropías tabuladas no son entropías de formación, sino entropías absolutas, cuyo valor se calcula suponiendo que  $S^\circ = 0$  cuando  $T = 0 \text{ K}$ . Estas entropías absolutas son siempre positivas y su valor a  $25^\circ \text{C}$  no es nulo para ninguna sustancia.

c) Aunque  $\Delta S_r^\circ < 0$ , el proceso es espontáneo, ya que  $\Delta G_r^\circ < 0$ . La disminución de entropía solo afecta a la espontaneidad si se trata de un sistema aislado, que no es el caso. Para aplicar el criterio de la entropía a un sistema cualquiera, hay que obtener  $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$ .

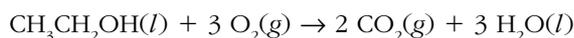
## Problemas de Selectividad

1. Determina la variación de entalpía y entropía para la combustión del etanol.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(l)$

Datos:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol): etanol(l) = -277,7;  $\text{CO}_2(g)$  = -393,5;  $\text{H}_2\text{O}(l)$  = -285,8.  
 $S^\circ$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ): etanol(l) = 160,7;  $\text{CO}_2(g)$  = 213,6;  $\text{O}_2(g)$  = 205;  $\text{H}_2\text{O}(l)$  = 69,9.

*Propuesto en Canarias, en 2006*

La combustión completa del etanol viene descrita por la siguiente ecuación ajustada:



donde hemos utilizado los estados de agregación que indican los datos del enunciado referidos a entalpías de formación y entropías absolutas. Para calcular la variación de entalpía de la reacción,  $\Delta H_r^\circ$ , utilizamos la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos y que, por definición,  $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$ , al sustituir datos nos queda:

$$\Delta H_r^\circ = [3 \text{ mol} \times (-285,8) \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \times (-393,5) \text{ kJ/mol}] - [1 \text{ mol} \times (-277,7) \text{ kJ/mol}] = -1366,7 \text{ kJ}$$

Para calcular la variación de entropía de la reacción utilizamos una expresión análoga:

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma S^\circ(\text{productos}) - \Sigma S^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo datos:

$$\Delta S_r^\circ = [3 \text{ mol} \times 69,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 2 \text{ mol} \times 213,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] - [1 \text{ mol} \times 160,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \text{ mol} \times 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = -138,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

El signo negativo del resultado indica que el proceso transcurre con una disminución del desorden del sistema. Podríamos dar una justificación aproximada a este hecho si observamos que en la reacción disminuye el número de moles (o de moléculas) de especies gaseosas.

2. A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

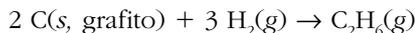
a) La entalpía de formación estándar del etano.

b) La cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de 100 g de etano.

Datos: Masas atómicas relativas: C = 12; H = 1.

*Propuesto en Andalucía, en 2007*

a) La reacción de formación del etano en condiciones estándar viene descrita por:



y el enunciado nos da las siguientes reacciones como datos:



La ley de Hess nos permite resolver este apartado, ya que establece que si una reacción química A se puede obtener como suma algebraica de otras reacciones C, D..., la entalpía de la reacción será la suma algebraica de las entalpías de las reacciones C, D...

Según esto, si multiplicamos la ecuación [1] por dos, la ecuación [2] por tres, si invertimos la ecuación [3] y la dividimos por 2, y luego las sumamos todas, obtendremos que:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_1^\circ + 3 \cdot \Delta H_2^\circ - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_3^\circ$$

Sustituyendo datos nos queda:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \times (-393,5) \text{ kJ} + 3 \times (-285,8) \text{ kJ} - \frac{(-3119,6) \text{ kJ}}{2} = -84,6 \text{ kJ}$$

El signo negativo nos indica que el proceso es exotérmico.

b) Como el calor liberado a presión constante coincide con la entalpía del proceso, teniendo en cuenta la masa molar del etano, 30 g/mol, y la ecuación [3] del apartado anterior, donde se queman dos moles de etano, resulta:

$$\frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{-1559,8 \text{ kJ}} \times \frac{30 \text{ g C}_2\text{H}_6}{-1559,8 \text{ kJ}} = \frac{100 \text{ g}}{x}; \quad x = -5199,3 \text{ kJ}$$

# 7 Cinética química

## Actividades del interior de la unidad

### 1. Indica la diferencia entre velocidad de reacción media y velocidad de reacción instantánea.

La velocidad de reacción media es el cociente entre la concentración de las sustancias que han reaccionado en un tiempo determinado y el tiempo transcurrido.

La velocidad instantánea es la pendiente de la curva de concentración frente al tiempo en un instante dado.

### 2. Si la velocidad de descomposición del HI es $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ¿cuál será la velocidad de formación del $\text{H}_2$ ? ¿Y la del $\text{I}_2$ ?

Por cada mol de HI que se descompone, se forma  $1/2$  mol de  $\text{H}_2$  y  $1/2$  mol de  $\text{I}_2$ . La velocidad de formación de ambos productos será de  $0,0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3. Para el ejercicio resuelto 2, calcula:

a) La velocidad media de la reacción referida al reactivo A.

b) La velocidad media de la reacción cada 2 s ( $0 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 4$ , etc.). ¿Es constante la velocidad media de la reacción? ¿Por qué?

$$a) \ t(0 \rightarrow 10) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,41 - 2,00}{10 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 0,079 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(6 \rightarrow 10) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,41 - 0,59}{10 - 6} = 0,023 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b) \ t(0 \rightarrow 2) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{1,05 - 2,00}{2} = 0,237 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(2 \rightarrow 4) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,75 - 1,05}{2} = 0,075 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(4 \rightarrow 6) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,59 - 0,75}{2} = 0,040 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(6 \rightarrow 8) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,48 - 0,59}{2} = 0,028 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(8 \rightarrow 10) \text{ s} : v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,41 - 0,48}{2} = 0,018 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

La velocidad media de la reacción no es constante. Matemáticamente, la velocidad media es el promedio de la velocidad instantánea en los dos extremos del intervalo de tiempo elegido. La velocidad instantánea (pendiente de la curva de concentración frente al tiempo) va cambiando a lo largo de la reacción, por lo que también va cambiando el promedio.

#### 4. En la reacción:



la ecuación cinética toma la expresión:  $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^2$ . Indica los órdenes parciales, el orden total de reacción y obtén las unidades de la constante cinética.

El orden parcial de A es  $\alpha = 2$ ; el de B es  $\beta = 2$ , y el de C,  $\gamma = 0$ . El orden total es  $2 + 2 + 0 = 4$ . En este caso, las unidades de la constante cinética son:  $\text{M}^{-3} \cdot \text{t}^{-1}$  o  $\text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ .

#### 5. La ecuación cinética del proceso químico:



en disolución acuosa es  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]$ . Determina el valor de  $k$  sabiendo que  $v_{\text{inicial}} = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  cuando  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y  $[\text{I}^-]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]} ; \text{ por tanto, } k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{inicial}}} ;$$

$$k = \frac{1,15 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,010 \text{ M} \times 0,010 \text{ M}} ; k = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### 6. La descomposición de la sustancia A sigue una cinética de segundo orden, cuya constante vale $k = 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si $[\text{A}]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$ , obtén [A] cuando hayan transcurrido 3 s.

El proceso es  $\text{A} \rightarrow \text{productos}$  y  $v = k \cdot [\text{A}]^2$ . La integración de la ecuación de velocidad

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \cdot [\text{A}]^2 \text{ resulta } [\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + [\text{A}]_0 \cdot k \cdot t}. \text{ Sustituyendo datos, queda:}$$

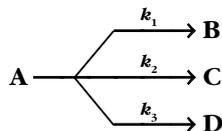
$$[\text{A}] = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 + 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3 \text{ s}} ; [\text{A}] = 0,224 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 7. Indica la molecularidad de cada una de las etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto en el ejercicio resuelto 4. ¿Hay algún intermedio de reacción en dicho mecanismo?

En la primera etapa, la molecularidad es 1 para el proceso directo, y 2 para el proceso inverso. En la segunda etapa, la molecularidad es 3.

Los átomos de yodo, I, son un intermedio de reacción.

8. Una reacción puede evolucionar por distintos caminos según:

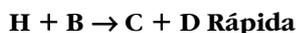


Sabiendo que  $k_3 \gg k_2 > k_1$ , justifica el producto de reacción.

La velocidad de formación del producto D es mucho mayor que la de los otros productos. Por tanto, el producto mayoritario de la reacción será D.

9. Para la reacción  $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , la ecuación cinética es  $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$ .

a) Comprueba que la ley de velocidad es compatible con el mecanismo:



b) Muestra que el siguiente mecanismo es incorrecto, aunque la suma de las etapas elementales da la ecuación química global:



a) La suma de las dos etapas da la ecuación global. Además, como son dos etapas consecutivas, la lenta determina la cinética. Por tanto,  $v \approx v_1 = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$ .

b) El mecanismo no es correcto porque conduciría a la ecuación cinética siguiente:  $v = k_2 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}_2]$ . En consecuencia, la ecuación cinética en función de  $[\text{A}]$  y  $[\text{B}]$  adopta una expresión muy compleja.

10. La reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , que transcurre en fase gaseosa, tiene por ecuación cinética:

$$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

Razona cómo cambiará la velocidad de reacción al disminuir el volumen ocupado por los gases A y B a la mitad.

Si el volumen disminuye a la mitad, la concentración de A y de B se multiplicará por dos. Por tanto, la velocidad se multiplicará por cuatro.

11. Justifica por qué en la reacción:  $\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ , no observamos ningún burbujeo cuando: a) utilizamos tiras de magnesio o/y b) la temperatura es muy baja. ¿Qué modificarías para poder observar dicho burbujeo (se desprende  $\text{H}_2$ )?

La reacción con agua, aunque es espontánea, es muy lenta, porque tiene una elevada energía de activación. Para poder observar burbujeo (producido por el hidrógeno que se produce en la reacción), el magnesio debe estar pulverizado, o la temperatura debe ser elevada.

12. La constante cinética en la reacción de descomposición del óxido nitroso,  $\text{N}_2\text{O}$ , vale 0,0113 a 650 °C. ¿Qué valor le asignarías a 700 °C, 0,00187 ó 0,0569? ¿Por qué?

De acuerdo con la teoría de Arrhenius, la constante de velocidad aumenta si aumenta la temperatura: por eso elegiríamos el valor 0,0569.

13. La constante de velocidad,  $k$ , de una reacción de primer orden es 0,0346 a 25 °C. Si la energía de activación es 50,2 kJ/mol, ¿cuánto vale  $k$  a 40 °C? ¿Cuáles son las unidades de  $k$ ? ¿Por qué?

$k_2 = 0,0913 \text{ s}^{-1}$ . Las unidades de  $k$  son tiempo<sup>-1</sup>, puesto que es una reacción de primer orden.

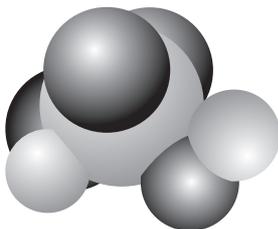
14. Para una reacción de primer orden, se han obtenido los siguientes datos de  $k$  a diferentes temperaturas.

$T$ (°C)	0	25	45	65
$k$ (s <sup>-1</sup> )	$7,85 \cdot 10^3$	$3,45 \cdot 10^5$	$4,95 \cdot 10^6$	$4,85 \cdot 10^7$

A partir de la gráfica  $\ln k$  frente a  $1/T$ , calcula el valor de la energía de activación.

Pasamos los datos de  $T$  a K y calculamos los valores a representar:

$T$ (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$T$ (K)	$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln k$
0	$7,85 \cdot 10^3$	273,15	0,00366099	8,96826881
25	$3,45 \cdot 10^5$	298,15	0,00335402	12,7512997
45	$4,95 \cdot 10^6$	318,15	0,00314317	15,4148981
65	$4,85 \cdot 10^7$	338,15	0,00295727	17,6970744



El ajuste de estos datos a una línea recta:  $\ln k = -12\,422 \cdot \frac{1}{T} + 54,4$ .

La pendiente de la recta es:  $-12\,422 \text{ K} = \frac{E_a}{R}$

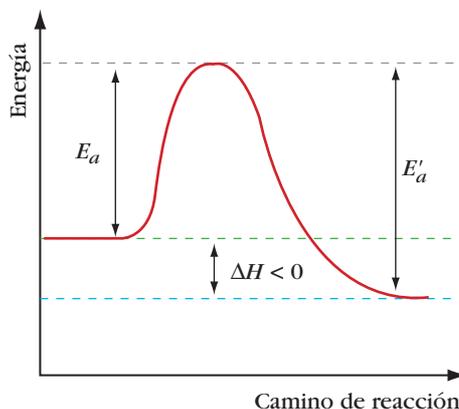
Luego, tomando  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  queda:  $E_a = 103\,226 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 103,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

15. ¿Es correcto decir que las reacciones en fase gaseosa son, en general, más rápidas que las mismas reacciones en disolución, por la mayor frecuencia de choques moleculares de las primeras?

Sí, es correcto. Además, la energía cinética de las moléculas es mayor.

16. La energía de activación para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$  es de 30 kJ. Si la de su inversa es de 55 kJ, el proceso directo, ¿es exotérmico o endotérmico?

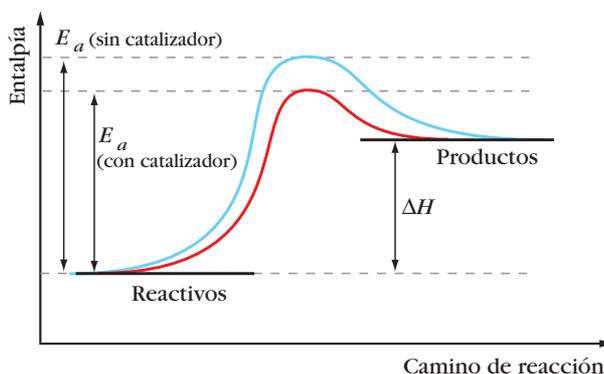
Como se aprecia en la figura inferior,  $E_a' = 55$  kJ es mayor que  $E_a = 30$  kJ. El proceso directo es exotérmico:  $\Delta H = -25$  kJ.



17. Energéticamente hablando, ¿cómo es la formación del complejo activado desde los reactivos? ¿Y partiendo desde los productos?

La formación del complejo activado es endotérmica, tanto desde los reactivos como desde los productos.

18. Dibuja en una misma figura el diagrama entálpico de una reacción endotérmica según tenga o no un catalizador.



El esquema de la reacción sin catalizador está indicado por la línea superior (clara). El esquema de la reacción con catalizador está indicado por la línea inferior (oscura).

19. Razona la veracidad o falsedad de la siguiente frase: «La descomposición del amoníaco no es espontánea en ausencia de un catalizador, pero sí lo es al añadirle el catalizador adecuado».

La afirmación es falsa. La presencia del catalizador no modifica los parámetros termodinámicos (la energía libre de la reacción, cuyo valor determina si la reacción es, o no, espontánea), solo los cinéticos (la energía de activación).

20. Para cierta reacción acuosa se ha propuesto el siguiente mecanismo:



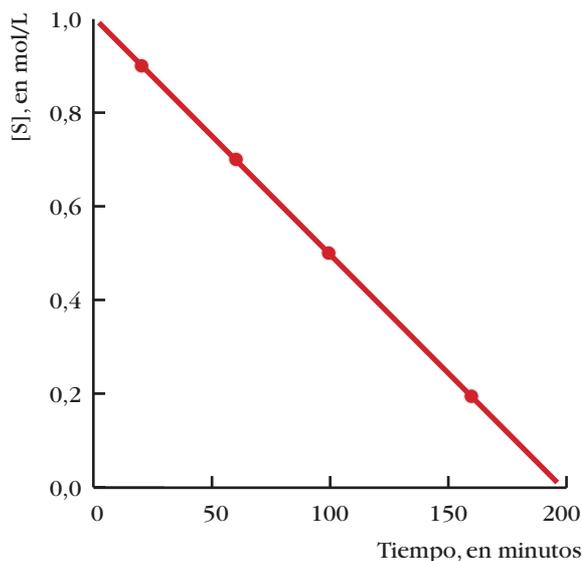
¿Cuál es la especie que actúa como catalizador? ¿Qué sustancia se podría añadir a la mezcla para aumentar la velocidad del proceso?

Los iones hidróxido,  $\text{OH}^-$ , actúan como catalizador. La especie  $\text{NHNO}_2^-$  es un intermedio de reacción. Cualquier sustancia que actúe como base en medio acuoso, NaOH, por ejemplo, aumentará la velocidad del proceso.

21. La variación de la concentración de sustrato, [S] (mol/L), con el tiempo,  $t$  (min), para una catálisis enzimática es:

[S]	1,00	0,90	0,70	0,50	0,20
$t$	0	20	60	100	160

Representa dicha variación en una gráfica de [S] frente a  $t$  y deduce el orden parcial de reacción del sustrato.



Como se aprecia en la figura adjunta, la variación es lineal, es decir,  $[\text{S}] = [\text{S}]_0 - k \cdot t$ . Por tanto, se trata de una cinética de orden cero (véase figura 2 del texto): la variación es constante, es decir, no depende de [S].

22. Explica por qué la acción catalítica de los enzimas tiene un carácter muy específico.

La catálisis enzimática es muy específica, porque cada enzima cataliza, en general, una sola reacción. El mecanismo llave-cerradura da una explicación simple: solo el sustrato que «encaja» en el sitio activo del enzima sufre la reacción catalizada por el enzima.

## Actividades del final de la unidad

1. En el proceso  $A + 2 B \rightarrow C + 3 D$ , la velocidad inicial de la reacción es  $v_{\text{inicial}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Calcula las velocidades iniciales de consumo de A y B, y las velocidades iniciales de formación de C y D.

Por la definición de  $v$ , la velocidad de consumo de A coincide con  $v$ ,  $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ , y la B es  $2 \cdot v$ ,  $8 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Igualmente, la velocidad de formación de C coincide con  $v$ ,  $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ , y la de D es  $3 \cdot v$ ,  $12 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ .

2. Un recipiente hermético de 5 L contiene inicialmente 0,4 mol de la sustancia A que sufre la reacción  $2 A \rightarrow B + 2 C$ . Al cabo de 200 s, quedan 0,2 mol de A. a) Calcula la velocidad media de reacción en ese tiempo; b) determina las concentraciones finales de B y C; c) obtén el número total de moles que contiene el recipiente en el instante final.

$$a) v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \frac{0,2/5 - 0,4/5}{200} ; v_{\text{media}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b) [B]_{\text{final}} = \frac{[A]_0}{2} = \frac{0,4/5}{2} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ y } [C]_{\text{final}} = [A]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Al final, habrá  $0,2 + 0,4 = 0,6$  mol en el recipiente.

3. En el proceso  $2 A \rightarrow B + C$ , la concentración del reactivo A varía con el tiempo según:  $[A] = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t$ , donde  $t$  está en minutos. a) Obtén la fórmula que da la velocidad de reacción del proceso; b) calcula la  $v_{\text{inicial}}$ ; c) calcula la velocidad al cabo de 25 min.

a) Como  $[A]$  varía linealmente con  $t$ , la cinética es de orden cero; por tanto,  $v = k$ .

$$b) \text{ Como } v = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt}, \text{ será: } v = -\frac{1}{2} \times (-4 \cdot 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Se observa que  $v$  es constante, no depende de  $t$ , así que:

$$v_{\text{inicial}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Como  $v$  es constante, al cabo de 25 min,  $v = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

4. La reacción  $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$  es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Escribe la ecuación cinética, calcula el orden total de reacción e indica las unidades de  $k$ .

La ecuación cinética es  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ . El orden total es  $1 + 1 = 2$ . Las unidades de  $k$  son  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

5. El ácido oxálico,  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ , reacciona en agua con el ion permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , según:



y la ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$$

**¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada reactivo? ¿Y el orden total? ¿Coinciden con los coeficientes estequiométricos? ¿Por qué?**

El orden de reacción es 1 respecto a  $\text{MnO}_4^-(aq)$ , 1 respecto a  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y 0 respecto a  $\text{H}^+$ . El orden total es  $1 + 1 + 0 = 2$ . No coinciden con los coeficientes estequiométricos, lo cual indica que el mecanismo de reacción es complejo, con varias etapas. Normalmente, ocurre esto, que no hay coincidencia.

**6. El óxido de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , se descompone cuando se calienta según la ecuación química:**



Se han observado los siguientes valores para la velocidad de reacción a  $400^\circ\text{C}$ :

Experiencia	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$v_{\text{inicial}}$ (M/s)
1	0,00271	$5,00 \cdot 10^{-7}$
2	0,00545	$1,04 \cdot 10^{-6}$

**Encuentra la ecuación cinética y calcula el valor, con unidades, de la constante cinética.**

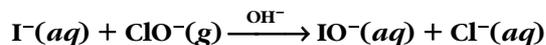
Cuando se duplica  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$ , la velocidad inicial se duplica igualmente. Por tanto:

$$v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$$

El valor de  $k$  es la media de las dos experiencias:

$$k = \frac{1,845 \cdot 10^{-4} + 1,908 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,877 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

**7. Para la siguiente reacción acuosa en presencia de  $\text{OH}^-$ , a cierta temperatura, se tiene:**



$[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$v_{\text{inicial}}$ (M/s)
0,020	0,010	0,010	0,122
0,010	0,010	0,020	0,123
0,010	0,010	0,010	0,061
0,010	0,020	0,010	0,031

**Encuentra la ley de velocidad y calcula el valor de la constante cinética.**

En las experiencias 2.<sup>a</sup> y 3.<sup>a</sup>,  $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$  y  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  son constantes. Cuando  $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad,  $v_{\text{inicial}}$  también lo hace; por tanto, si escribimos la ecuación cinética como  $v = k \cdot [\text{I}^-]^\alpha \cdot [\text{ClO}^-]^\beta \cdot [\text{OH}^-]^\gamma$ , será  $\alpha = 1$ .

En las experiencias 1.<sup>a</sup> y 3.<sup>a</sup>,  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  y  $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$  no cambian; cuando  $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad,  $v_{\text{inicial}}$  lo hace igualmente, así que  $\beta = 1$ .

Finalmente, de las experiencias 3.<sup>a</sup> y 4.<sup>a</sup>, se obtiene que cuando  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  se duplica,  $v_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad; por tanto,  $\gamma = -1$ .

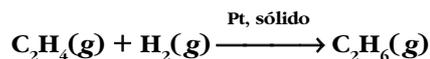
La ecuación cinética es  $v = k \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{ClO}^-] \cdot [\text{OH}^-]^{-1}$  y calculamos la constante cinética mediante la expresión:

$$k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}} \cdot [\text{ClO}^-]_{\text{inicial}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{inicial}}^{-1}}$$

Elegimos el valor medio de las cuatro experiencias:

$$k = \frac{6,10 + 6,15 + 6,10 + 6,20}{4} = 6,14 \text{ s}^{-1}$$

## 8. La hidrogenación del etileno a etano, según la ecuación:



es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos: **a)** escribe la ecuación cinética; **b)** si comprimimos una mezcla estequiométrica de reactivos hasta que la presión total se duplique (sin cambiar la temperatura), ¿cómo afectará a la velocidad inicial de reacción?

a)  $v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]$

b) Si la presión total se duplica, la concentración de cada reactivo se duplica igualmente, porque el volumen total se ha reducido a la mitad. Por tanto, la velocidad de reacción será cuatro veces mayor.

## 9. La descomposición de P para dar Q + 2 R sigue una cinética de segundo orden con respecto a P: a) escribe las ecuaciones química y cinética del proceso; b) calcula el valor de k, si para una $[\text{P}]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ mol/L}$ , se tiene que la velocidad inicial es $0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si la reacción transcurriera con iguales cantidades, pero en un reactor cuyo volumen fuese cuatro veces menor, ¿qué le sucedería a v?

a) La ecuación química es  $\text{P} \rightarrow \text{Q} + 2 \text{R}$ , mientras que la ecuación cinética es:

$$v = k \cdot [\text{P}]^2$$

b) Como  $k = \frac{v}{[\text{P}]^2}$ , a partir de los valores iniciales se obtiene:

$$k = \frac{0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,04 \text{ M})^2} = 156,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si el volumen se reduce cuatro veces, la concentración de P crece en la misma proporción; por tanto, la velocidad de reacción se multiplica por dieciséis.

10. Para el proceso  $R \rightarrow S + T$ ,  $k$  vale 0,025 (en las unidades habituales).

Si  $[R]_0 = 0,8 \text{ mol/L}$ , calcula  $[R]$  al cabo de 20 s, para las siguientes cinéticas referidas a dicha sustancia: **a) orden cero; b) 1.º orden; c) 2.º orden.**

$$a) v = k \text{ y } [R] = [R]_0 - k \cdot t = 0,8 - 0,025 \times 20 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b) v = k \cdot [R] \text{ y } [R] = [R]_0 \cdot e^{-k \cdot t} = 0,8 e^{-0,025 \times 20} = 0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c) v = k \cdot [R]^2 \text{ y } [R] = \frac{[R]_0}{1 + [R]_0 \cdot k \cdot t} = \frac{0,8}{1 + 0,8 \times 0,025 \times 20} = 0,57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

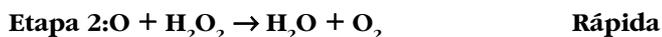
11. La descomposición natural del peróxido de hidrógeno:



sigue la ecuación cinética:  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ . La reacción estudiada, ¿puede tener un mecanismo simple de una sola etapa? ¿Por qué?

No. Si ocurriese en una sola etapa, la ecuación cinética sería:  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2$

12. Se propone el siguiente mecanismo para la reacción de la actividad anterior:



**a) Razona si es compatible con la ecuación cinética; b) indica la molecularidad de cada etapa; c) ¿hay algún intermedio de reacción?**

a) Es aceptable, porque la suma de las dos etapas da la reacción global. Además, como la etapa 1 es la que domina la cinética,  $v \approx v_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ .

b) La etapa 1 es unimolecular; la etapa 2 es bimolecular.

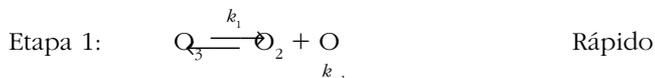
c) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

13. La descomposición del ozono:  $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$  tiene como ecuación cinética:

$$v = \frac{k \cdot [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

**Propón un mecanismo de reacción de dos etapas: la primera un proceso reversible y rápido, y la segunda, un proceso directo y lento. a) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa? b) ¿Hay intermedios de reacción?**

Un mecanismo aceptable es:



La suma de las etapas da la ecuación global. Además,  $v \approx v_2 = k_2 \cdot [\text{O}] \cdot [\text{O}_3]$ , pero como la primera etapa es rápida, se alcanza el equilibrio, de forma que:

$$k_1 \cdot [\text{O}_3] = k_{-1} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{O}]$$

De aquí, se obtiene, despejando  $[\text{O}] = \frac{k_1 \cdot [\text{O}_3]}{k_{-1} \cdot [\text{O}_2]}$

que sustituido en  $v$  da:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} = \frac{[\text{O}_3] \cdot [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}, \text{ es decir, } v = k \cdot \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

a) La primera etapa es unimolecular, y la segunda, bimolecular.

b) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

**14. Suponiendo que la velocidad de reacción entre gases y sólidos sea proporcional a la superficie externa del sólido, calcula cuánto aumenta  $v$  si un sólido cúbico de 2 cm de arista se divide en: a) cubos de 1 mm de arista, y b) esferas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.**

a) Un cubo de 2 cm tiene un volumen de 8 cm<sup>3</sup> y una superficie de 24 cm<sup>2</sup>. De él salen 8000 cubos de 1 mm de arista, cuya superficie total es 480 cm<sup>2</sup>. Por tanto,  $v$  se multiplica por 20.

b) Como el volumen de una esfera de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro es:

$$V = \frac{4 \cdot \pi \times (0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3}{3} = 5,24 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$$

el cubo de 2 cm de arista da lugar a  $\frac{8}{5,24} \cdot 10^{-13} = 1,53 \cdot 10^{13}$  esferas.

La superficie de estas esferas es:  $S = 1,53 \cdot 10^{13} \times 4 \cdot \pi \times (0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2$ ;  
 $S = 4,18 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ , así que la velocidad se multiplica por  $\frac{4,8 \cdot 10^5}{24} = 2 \cdot 10^4$

**15. Razona la veracidad de la siguiente proposición: «El aumento de temperatura acelera las reacciones endotérmicas, pero frena las reacciones exotérmicas».**

Es incorrecto. Un aumento de temperatura acelera, en general, cualquier tipo de reacción, sea exotérmica o endotérmica.

**16. La energía de activación de cierto proceso de segundo orden es 85 kJ/mol. Si  $k$  vale 4,55 a 200 °C, ¿cuál es su valor, con unidades, a 300 °C? Calcula el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.**

$$\ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \ln \left( \frac{4,55}{k_2} \right) = \frac{85 \cdot 10^3}{8,314} \times \left( \frac{1}{573} - \frac{1}{473} \right), \text{ de donde se obtiene:}$$

$$k_2 = 197,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Las unidades se obtienen sabiendo que la cinética es de 2.º orden. Como  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ , el factor preexponencial valdrá:  $A = 1,11 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- 17. La constante cinética de una reacción de primer orden es 0,82 a 25 °C. Calcula el valor de la energía de activación del proceso, sabiendo que a 100 °C la constante es 2,44.**

Usamos la misma expresión que en la actividad anterior. Por tanto, será:

$$\ln\left(\frac{0,82}{2,44}\right) = \frac{E_a}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right); E_a = 13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 18. Explica, según la teoría de colisiones, por qué para dos reacciones con los mismos reactivos, la que transcurre en disolución suele ser más lenta que la realizada en fase gaseosa.**

En fase gaseosa, la frecuencia de colisiones es muy superior. Además, la energía cinética de las especies es superior.

- 19. ¿Es correcto afirmar que un inhibidor actúa aumentando la energía de activación de un proceso? Si no es así, ¿cómo actúa?**

No es correcto. Si fuera así, no tendría ningún efecto, ya que los reactivos seguirían la ruta más favorable. Los inhibidores suelen actuar bloqueando la acción de intermediarios de reacción necesarios para que el proceso progrese.

- 20. Si en una reacción añadimos un catalizador, razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: a) la entalpía de reacción disminuye; b) la reacción se hace más espontánea; c) la energía de activación aumenta; d) se llega más rápido al equilibrio reactivos-productos.**

a) y b) *Falsas*. Los catalizadores no actúan sobre las variables termodinámicas del proceso.

c) *Falsa*. La energía de activación disminuye.

d) *Verdadera*. La presencia de un catalizador hace que se alcance más rápidamente el equilibrio.

- 21. En la descomposición de un cicloalcano gas, encontramos  $\Delta H = -250 \text{ kJ/mol}$  y  $E_a = 90 \text{ kJ/mol}$ . La presencia de platino reduce  $E_a$  a  $27 \text{ kJ/mol}$ . a) ¿La reacción inversa es exotérmica o endotérmica? b) Para el proceso inverso, calcula la energía de activación con y sin catálisis.**

a) La reacción inversa es endotérmica, porque la directa es exotérmica.

b) La energía de activación sin catálisis es  $250 + 90 = 340 \text{ kJ/mol}$ ; con catálisis será  $250 + 27 = 277 \text{ kJ/mol}$ .

## Problemas de Selectividad

1. La reacción en fase gaseosa  $2A + B \rightarrow 3C$  es una reacción elemental y, por tanto, de orden 2 respecto de A y de orden 1 respecto de B.

a) Formula la expresión para la ecuación de velocidad.

b) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.

c) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.

d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

*Propuesto en Madrid, en 2006*

Para una reacción química del tipo:



la ecuación cinética toma con frecuencia, aunque no siempre, una forma simple del tipo:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma$$

donde  $k$  es la constante cinética, y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son unos coeficientes numéricos denominados órdenes parciales de reacción que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos. Según esto, podemos escribir:

a) En nuestro caso, una reacción elemental y donde solo hay dos especies reactivas, A y B, será:  $\alpha = 2$  y  $\beta = 1$ . Luego la ecuación cinética será:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

b) Según la definición de velocidad de reacción, sus unidades serán  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Las unidades de la constante cinética dependen de la forma que tome la ecuación de velocidad; en este caso, al despejar  $k$ , tenemos que:

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} \rightarrow k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) De forma casi general, la velocidad de las reacciones químicas *aumenta* significativamente con la temperatura. Este aumento lo podemos justificar mediante la teoría de choques. Al incrementarse la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas; este hecho conlleva una mayor probabilidad de que el choque produzca una rotura en los enlaces de las especies reactivas y den, por tanto, los productos.

En definitiva, tal y como predice la teoría de Arrhenius, cuando  $T$  aumenta, se incrementa el valor de la constante cinética,  $k$ , y, por tanto, aumenta la velocidad. Los valores de las concentraciones no varían al ser constante el volumen.

d) Al aumentar el volumen, la concentración de las especies reactivas disminuye y, según la ecuación cinética, la velocidad de la reacción también lo ha de hacer, pues el valor de la constante cinética,  $k$ , no depende del volumen.

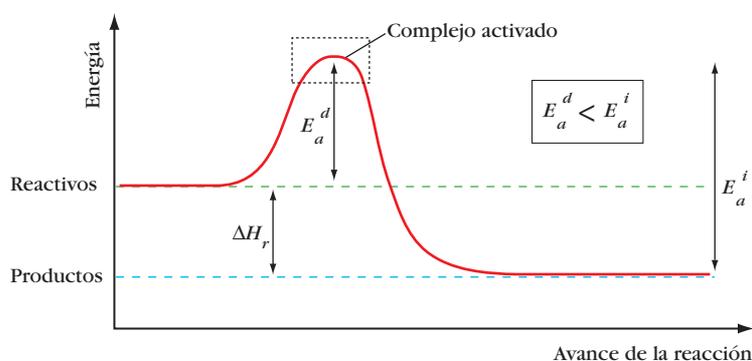
A esta misma conclusión podemos llegar utilizando, de nuevo, la teoría de choques; al aumentar el volumen, es menos probable el choque entre las moléculas de las especies reactivas, por lo que la velocidad de la reacción disminuirá.

**2. Indica, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:**

- a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.**
- b) La velocidad de la reacción no depende de la temperatura.**
- c) La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.**

*Propuesto en Andalucía, en 2007*

- a) *Verdadera.* En una reacción exotérmica, el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos. Por tanto, la distancia energética al complejo activado (estado de transición) será mayor, tal y como muestra la figura:



- b) *Falsa.* La velocidad de la reacción sí depende y, además, significativamente, de la temperatura. Una explicación muy intuitiva la obtenemos a partir de la teoría de choques: al aumentar la temperatura, la energía cinética con que chocan las moléculas (o átomos) también lo hace, con lo que es más probable que el choque sea eficaz.
- c) *Falsa.* Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción, ya que «conduce» la reacción por un mecanismo más favorable, es decir, por un camino donde el valor de la energía de activación es menor. De esta forma, disminuye la constante cinética y el proceso transcurre más velozmente.

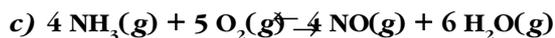
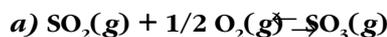
# 8 Equilibrio químico

## Actividades del interior de la unidad

### 1. Explica brevemente qué significa que el equilibrio químico es un proceso dinámico.

Equilibrio dinámico significa que los procesos químicos no se han detenido y siguen activos, pero que la igualación de la velocidad de los procesos directo e inverso provoca una estabilización de las concentraciones de reactivos y productos.

### 2. Escribe la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones reversibles:

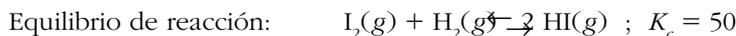


$$a) \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$b) 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$c) 4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$$

### 3. La reacción $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ tiene, a 448 °C, un valor de la constante $K_c$ de 50. Se introducen en un recipiente cerrado 1 mol de yodo y 2 moles de hidrógeno. Calcula la composición final de la mezcla expresada en mol.



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} ; 50 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1 - x}{V}\right) \times \left(\frac{2 - x}{V}\right)} ; 50 = \frac{4 \cdot x^2}{2 - 3 \cdot x + x^2}$$

de aquí se obtiene la ecuación:  $46 \cdot x^2 - 150 \cdot x + 100 = 0$ , cuya única solución aceptable es  $x = 0,934$  mol. Por tanto, al final, en el equilibrio, será:

$$n_{\text{I}_2} = 0,066; n_{\text{H}_2} = 1,066; n_{\text{HI}} = 1,868$$

4. A 473 K, la constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:



es 0,65.

En un recipiente cerrado de 2 litros se introducen 0,030 moles de nitrógeno, 0,025 moles de hidrógeno y 0,080 moles de amoníaco.

a) Indica si el sistema se encuentra en equilibrio.

b) En caso negativo, predice en qué sentido se desplazará la reacción.

a)  $Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{(0,080/2)^2}{(0,030/2) \times (0,025/2)^3} = 5,5 \cdot 10^4$ . Como  $Q_c > K_c$ , el sistema no está en equilibrio.

b) El sistema evoluciona hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición del amoníaco.

5. En el ejercicio resuelto 4 se modifica la temperatura, con la misma composición molar inicial. ¿Podemos afirmar que el sistema seguirá sin estar en equilibrio?

Para poder responder a la pregunta, necesitamos conocer el valor de la constante de equilibrio: al modificar la temperatura, la constante de equilibrio cambiará.

6. Deduce la expresión que relaciona  $K_c$  y  $\alpha$  para la reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo que aparece en la tabla 2.

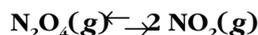
Reacción de equilibrio:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Concentraciones iniciales:  $C_0 \quad - \quad -$

Concentraciones en equilibrio:  $C_0 \cdot (1 - \alpha) \quad C_0 \cdot \alpha \quad C_0 \cdot \alpha$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C_0 \cdot \alpha \cdot C_0 \cdot \alpha}{C_0 \cdot (1 - \alpha)}; K_c = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

7. En un matraz de 1 litro en el que se ha hecho el vacío, se introducen 6,66 gramos de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , y se calienta a 35 °C. En esas condiciones, el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según la ecuación:



siendo la presión total en el equilibrio 2,17 atm. Calcula:

a) El grado de disociación en esas condiciones.

b) El valor de  $K_c$ .

Reacción de equilibrio:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

Moles iniciales:  $6,66/92 \quad -$

Moles en equilibrio:  $0,0724 - x \quad 2 \cdot x$

Moles totales:  $n = (0,0724 - x) + 2 \cdot x = x + 0,0724$

Aplicamos la ecuación de los gases ideales:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ;  $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$

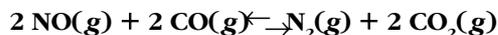
$$n = \frac{2,17 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0859 \text{ mol}$$

Por tanto,  $x = n - 0,0724 = 0,0135 \text{ mol}$ .

a) El grado de disociación es  $\alpha = \frac{0,0135}{0,0724} = 0,19$  (19%)

b)  $K_c = \frac{[\text{NO}]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}} = \frac{(0,027/1)^2}{0,0589/1}$  ;  $K_c = 1,24 \cdot 10^{-2}$

### 8. Para el equilibrio:



se sabe que  $\Delta H < 0$ . Indica tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, gas muy tóxico.

- Reducir la temperatura.
- Aumentar la presión.
- Retirar el  $\text{CO}_2$  formado.

### 9. ¿Qué le ocurre al equilibrio anterior si añadimos un gas inerte?: a) a $V = \text{cte}$ , y b) a $p = \text{cte}$ .

- a) Si añadimos un gas inerte a volumen constante, estamos aumentando la presión de todo el sistema. Sin embargo, esto no afecta al equilibrio.
- b) Si añadimos un gas inerte a presión constante, el sistema aumentará de volumen de manera que las concentraciones no varíen, y el equilibrio no se altere.

### 10. La sílice impregnada de cloruro de cobalto (II) se emplea como indicador de humedad, debido al cambio de color que presenta el equilibrio:

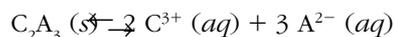


La aparición de color azul, ¿significa que el aire está seco o húmedo? ¿Por qué?

La aparición de color azul indica que el aire está seco. En tal caso, el equilibrio está desplazado hacia la derecha. Cuando aparece el color rosa, es porque la sílice está impregnada de humedad.

### 11. Encuentra la expresión general que relaciona solubilidad y la constante de solubilidad para una sal del tipo $\text{C}_2\text{A}_3$ .

Equilibrio iónico de solubilidad:



Por tanto,  $[\text{C}^{3+}] = 2 \cdot S$  y  $[\text{A}^{2-}] = 3 \cdot S$ , donde  $S$  es la solubilidad, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de  $\text{C}_2\text{A}_3$

Así que,  $K_s = [C^{3+}]^2 \cdot [A^{2-}]^3 = (2 \cdot S)^2 \cdot (3 \cdot S)^3$ ;  $K_s = 108 \cdot S^5$

**12. Justifica si se formará o no precipitado de cloruro de plata, al añadir 500 mL de una disolución 0,1 M de  $AgNO_3$  a 250 mL de una disolución 0,01 M de  $NaCl$ .**

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \frac{0,1 \times 0,5}{0,75} \times \frac{0,01 \times 0,25}{0,75} = 2,2 \cdot 10^{-4}$$

Como el producto iónico es mayor que  $K_s$ , sí precipitará  $AgCl$  (s).

**13. Una disolución de 1,00 L contiene 5,00 g de iones  $F^-$  y 5,00 g de iones  $SO_4^{2-}$ . Se añade poco a poco una disolución que contiene iones  $Ba^{2+}$ . Indica qué sal precipitará primero.**

Suponiendo que el volumen total no cambia, la concentración de  $Ba^{2+}$  que provoca precipitación es:

$$\bullet \text{ BaF}_2: [Ba^{2+}] = \frac{K_s}{[F^-]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{5,00/19}{1}\right)^2} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bullet \text{ BaSO}_4: [Ba^{2+}] = \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{\left(\frac{5,00/96}{1}\right)} = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Precipita primero el  $BaSO_4$ .

**14. Propón un método químico que permita: a) la solubilización del hidróxido de magnesio, y b) una disminución en la solubilidad del yoduro de plomo.**

a) La adición de un ácido.

b) La adición de iones  $I^-$  o  $Pb^{2+}$  procedentes de sales más solubles que el  $PbI_2$ .

**15. Calcula, a 25 °C, la solubilidad del sulfato de bario en: a) agua pura, y b) en una disolución de sulfato de sodio  $10^{-3}$  M.**

$$\begin{aligned} \text{a) En agua pura: } K_s &= [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2; S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \\ S &= 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) En disolución } [Na_2SO_4] &= 10^{-3}; K_s = S \cdot (S + 10^{-3}) \approx S \cdot 10^{-3}; S = \frac{K_s}{10^{-3}} \\ S &= 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,026 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

**16. ¿Además de regular las condiciones de presión y temperatura, existe alguna otra forma de aumentar el rendimiento en la formación de amoníaco que no sea añadir más reactivos?**

### **17. Busca información complementaria del papel que desempeña el NO en nuestro organismo.**

El NO es el factor relajante del endotelio de los vasos sanguíneos, que regula el tono vascular.

El descubrimiento del NO ha permitido comprender el mecanismo de acción de los nitritos y nitratos vasodilatadores, fármacos ampliamente utilizados contra la enfermedad coronaria. Además, el NO inhalado ha empezado a emplearse con éxito en una enfermedad grave que tienen algunos niños recién nacidos: la hipertensión pulmonar primaria.

Pero quizás el aspecto más fascinante de la biología del NO es que no ha hecho más que empezar. Además de su función vascular, el NO participa en otras funciones tan diversas como la defensa ante la invasión por algunos microorganismos, la erección del pene y la transmisión de información entre determinados grupos de neuronas.

[Fuente: «El descubrimiento del ácido nítrico y su importancia como mediador biológico». Diario *El País*, 24 de noviembre de 2008].

## Actividades del final de la unidad

1. Escribe la expresión de las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  para cada una de las siguientes reacciones reversibles:

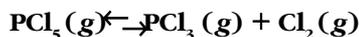


$$a) F_2(g) + 2 NO(g) \rightleftharpoons FNO(g): K_p = \frac{p_{FNO}^2}{p_{F_2} \cdot p_{NO}^2}; K_c = \frac{[FNO]^2}{[F_2] \cdot [NO]^2}$$

$$b) 1/2 F_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons FNO(g): K_p = \frac{p_{FNO}}{p_{F_2}^{1/2} \cdot p_{NO}}; K_c = \frac{[FNO]}{[F_2]^{1/2} \cdot [NO]}$$

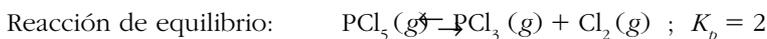
$$c) 4 NH_3(g) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons 4 NO(g) + 6 H_2O(g): K_p = \frac{p_{H_2O}^6 \cdot p_{NO}^4}{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^5}; K_c = \frac{[NO]^4 \cdot [H_2O]^6}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5}$$

2. El equilibrio:



tiene un valor de  $K_p$  igual a 2 cuando la temperatura es 270 °C.

Se mezclan en un recipiente cerrado de 20 L 0,1 moles de  $PCl_3$  y 0,2 moles de  $Cl_2$ , y se espera hasta alcanzar el equilibrio a esa temperatura. Calcula la presión que en ese momento ejerce la mezcla de gases.



Moles iniciales:                      -                      0,1                      0,2

Moles en equilibrio:                      x                      0,1 - x                      0,2 - x

Moles totales en equilibrio:  $n = x + (0,1 - x) + (0,2 - x) = (0,3 - x)$

La presión total en el equilibrio vale:  $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ ; sustituyendo datos, queda:

$$p = \frac{(0,3 - x) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (270 + 273) \text{ K}}{20 \text{ L}}$$

$$p = 2,2263 \cdot (0,3 - x) \text{ atm}$$

Y sustituyendo ahora  $p$  en la expresión de  $K_p$ , queda:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}; 2 = \frac{p \cdot \left(\frac{0,1-x}{0,3-x}\right) \times p \cdot \left(\frac{0,2-x}{0,3-x}\right)}{p \cdot \left(\frac{x}{0,3-x}\right)} = \frac{\frac{p}{0,3-x} \cdot (0,1-x) \cdot (0,2-x)}{x}$$

$$2 = \frac{2,2263 \cdot (0,1-x) \cdot (0,2-x)}{x}, \text{ de donde se obtiene } x^2 - 1,198 \cdot x + 0,02 = 0, \text{ cuya}$$

única solución aceptable es  $x = 0,017$  mol. Por tanto, en el equilibrio,

$$p = 2,2263 \times (0,3 - 0,017) = 0,63 \text{ atm}$$

### 3. Para el equilibrio:



es  $K_p = 2,4$ , a  $375^\circ\text{C}$ . En un recipiente de 1 L se colocan 6,7 g de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , se cierra y se calienta hasta la temperatura citada. Calcula la presión parcial que ejercerá cada gas en el equilibrio.

Reacción de equilibrio:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ;  $K_p = 2,4$

Moles iniciales: 6,7/135      -      -

Moles en equilibrio: 0,05 -  $x$        $x$        $x$

Moles totales en equilibrio:  $n = (0,05 - x) + x + x = 0,05 + x$

La presión total en el equilibrio vale:  $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = 53,136 \cdot (0,05 + x) \text{ atm}$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}$ , queda:

$$2,4 = \frac{p \cdot \left(\frac{x}{0,05+x}\right) \times p \cdot \left(\frac{x}{0,05+x}\right)}{p \cdot \left(\frac{0,05-x}{0,05+x}\right)} = \frac{\frac{p \cdot x^2}{0,05+x}}{0,05-x} = \frac{53,136 x^2}{0,05-x}$$

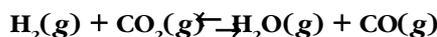
de donde se obtiene la ecuación:  $53,136 \cdot x^2 + 2,4 \cdot x - 0,12 = 0$

de donde se obtiene,  $x = 0,03$  mol. Así que:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SO}_2} = 53,136 \times (0,05 + 0,03) \times \frac{0,03}{(0,05 + 0,03)} = 1,594 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 53,136 \times (0,05 + 0,03) \times \frac{(0,05 - 0,03)}{(0,05 + 0,03)} = 1,063 \text{ atm}$$

4. Se introducen 1,00 mol de  $\text{H}_2$  y 1,00 mol de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de 4,68 L a 2000 K. En esas condiciones tiene lugar la reacción:



siendo  $K_c = 4,40$ . Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

Equilibrio de reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  ;  $K_c = 4,40$

Moles iniciales: 1,00 1,00 - -

Moles en equilibrio:  $1 - x$   $1 - x$   $x$   $x$

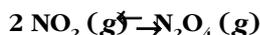
$$\text{Sustituyendo en } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}; 4,40 = \frac{\left(\frac{x}{4,68}\right) \times \left(\frac{x}{4,68}\right)}{\left(\frac{1-x}{4,68}\right) \times \left(\frac{1-x}{4,68}\right)} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \left(\frac{x^2}{1-x}\right)^2$$

de donde se obtiene  $x = 0,677$  mol. Por tanto:

$$[\text{H}_2]_{eq} = [\text{CO}_2]_{eq} = \frac{(1 - 0,677)}{4,68} = 0,069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{eq} = [\text{CO}]_{eq} = \frac{0,677}{4,68} = 0,145 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. A 298 K, la  $K_p$  del equilibrio:



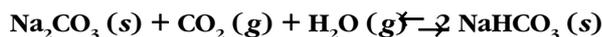
es igual a 6,7. Razona en qué sentido evolucionará una mezcla de los dos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm. Calcula la presión parcial de los dos gases cuando se alcance el equilibrio.

El cociente de reacción vale  $Q_p = \frac{1}{2} = 1$ , que es inferior a  $K_p = 6,7$ . La mezcla evoluciona hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ .

En el equilibrio:  $K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2}$ ;  $6,7 = \frac{(1+x)}{(1-2x)^2}$ , donde  $x$  es el incremento de la presión

parcial de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . De aquí se obtiene la ecuación de 2.º grado:  $26,8 \cdot x^2 - 27,8 \cdot x + 5,7 = 0$ . Por tanto,  $x = 0,281$  atm, y  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,281$  atm,  $p_{\text{NO}_2} = 0,438$  atm

6. En un matraz de reacción de 2 L se introducen 2,5 moles de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,15 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CO}_2$  y  $4,0 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ; todos ellos en el estado de agregación que indica la siguiente ecuación ajustada:



¿Se encuentra el sistema en equilibrio? En caso negativo, razona hacia dónde se desplazará el equilibrio. Dato:  $K_c = 4000$

Es un equilibrio heterogéneo.

$$Q_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]_{\text{inicial}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{inicial}}} = \frac{1}{\left(\frac{0,025}{2}\right) \times \left(\frac{4 \cdot 10^{-4}}{2}\right)} = 4 \cdot 10^5$$

Como  $Q_c > K_c$ , el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición de  $\text{NaHCO}_3$ .

7. A 1000 °C, el equilibrio:



tiene una  $K_p = 1,65$ .

En un recipiente de 5 L, se analiza la mezcla en un momento dado, encontrándose que existen 0,30 moles de  $\text{CO}_2$  y 0,10 moles de CO. Razona si la mezcla se encontraba en equilibrio. Si no fuese así, calcula para qué valores de  $\text{CO}_2$  y CO el sistema lo estará.

Como es un equilibrio heterogéneo, en  $Q_p$  y  $K_p$  solo intervienen las especies gaseosas:

$$Q_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{0,1 \cdot R \cdot T}{V}\right)^2}{\frac{0,3 \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{R \cdot T}{V} \times \frac{0,1^2}{0,3} =$$

$$= \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1273 \text{ K}}{5 \text{ L}} \times \frac{0,1^2}{0,3} = 0,696$$

$Q_p = 0,696$ , que es menor que  $K_p = 1,65$ . El sistema no está en equilibrio y evoluciona hacia la formación de CO:

$$K_p = 1,65 = \frac{R \cdot T}{V} \times \frac{(0,1 + 2x)^2}{(0,3 - x)} ; 1,65 = 20,88 \times \frac{0,01 + 4 \cdot x + 4 \cdot x^2}{(0,3 - x)}$$

De aquí se obtiene la ecuación de 2.º grado:

$$4 \cdot x^2 + 0,479 \cdot x - 0,0137 = 0; x = 0,0239 \text{ mol}$$

En el equilibrio,  $n_{\text{CO}} = 0,1478 \text{ mol}$  y  $n_{\text{CO}_2} = 0,2761 \text{ mol}$ .

8. El  $\text{COCl}_2$  gaseoso se disocia a 1000 K según el equilibrio:



calcula el valor de  $K_p$  cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación es del 49%.

Reacción de equilibrio:  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Moles iniciales:  $n_i$                       -                      -

Moles en equilibrio:  $n_i \cdot (1 - 0,49)$     $0,49 \cdot n_i$     $0,49 \cdot n_i$  ;  $n_{\text{total}} = n_i \cdot (1 + 0,49)$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \times \frac{0,49 \cdot n_i}{n_i \cdot (1 + 0,49)} = 0,329 \text{ atm}$$

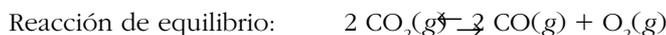
$$p_{\text{COCl}_2} = 1 \text{ atm} \times \frac{n_i \cdot (1 - 0,49)}{n_i \cdot (1 + 0,49)} = 0,342 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,329)^2}{0,342} = 0,32$$

9. A 2 000 °C, el dióxido de carbono se descompone según la ecuación:



Sabiendo que, cuando la presión total es 1 atm, la presión parcial de  $\text{O}_2$  vale 0,23 atm, calcula el valor de  $K_p$ , el grado de disociación, así como las presiones parciales que ejerce cada gas en el equilibrio.



Si llamamos  $x = p_{\text{O}_2}$ , será:  $p_{\text{CO}} = 2 \cdot p_{\text{O}_2} = 2 \cdot x$  y  $p_{\text{CO}_2} = 1 - p_{\text{CO}} - p_{\text{O}_2} = 1 - 3 \cdot x$

Como  $p_{\text{O}_2} = 0,23$  atm, será  $p_{\text{CO}} = 0,46$  atm y  $p_{\text{CO}_2} = 0,31$  atm.

De CO se forma tanto como  $\text{CO}_2$  se ha disociado, y por tanto:

$$\alpha = \frac{0,46}{0,31 + 0,46} = 0,6 \text{ (disociado al 60\%)}$$

La constante de equilibrio  $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{0,46^2 \times 0,23}{0,31^2}$ ;  $K_p = 0,51$

10. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se disocia según el siguiente equilibrio:



Cuando se calienta a 350 °C una muestra de NOCl que pesa 1,75 g en un recipiente cerrado de 1 L, se observa una presión total de 1,75 atm. Calcula el grado de disociación del NOCl.



Moles iniciales:  $1,75/65,5$                       -                      -

Moles en equilibrio:  $0,0267 \cdot (1 - \alpha)$      $0,0267 \cdot \alpha$      $0,0267 \cdot \frac{\alpha}{2}$

Moles totales:  $n = 0,0267 \cdot (1 - \alpha) + 0,0267 \cdot \alpha + \frac{0,0267 \cdot \alpha}{2} = 0,0267 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$

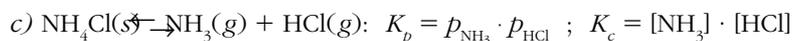
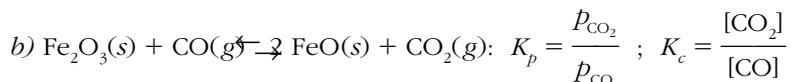
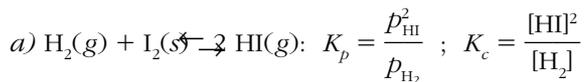
Aplicando la ecuación de los gases perfectos:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ;  $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$ ; y

$$n = \frac{1,75 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{R \cdot T} = 0,0343 \text{ mol}$$

De aquí:  $0,0343 = 0,0267 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$ ;  $\alpha = 0,57$  es el grado de disociación del NOCl.

11. Escribe la expresión de las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  para cada una de las siguientes reacciones reversibles:

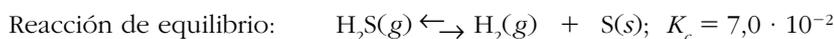




- 12. En un recipiente de 0,2 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,001 g de H<sub>2</sub> y 3,2 g de H<sub>2</sub>S. Se calienta el sistema a 380 K, con lo que se establece el equilibrio:**



**Calcula la presión total en el equilibrio.**



Moles iniciales:  $3,2/34 \quad 0,001/2 \quad -$

Moles en equilibrio:  $(0,094 - x) \quad (5 \cdot 10^{-4} + x) \quad x$

$$\text{Como } K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{ será: } 0,07 = \frac{\frac{(5 \cdot 10^{-4} + x)}{0,2}}{\frac{(0,094 - x)}{0,2}} ; \text{ por tanto, } x = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número total de moles de gas en equilibrio es:

$$n = (0,094 - 5,7 \cdot 10^{-3}) + (5 \cdot 10^{-4} + 5,7 \cdot 10^{-3}) = 0,0945 \text{ mol. Por tanto,}$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0945 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 380 \text{ K}}{0,2 \text{ L}} = 14,7 \text{ atm}$$

Obsérvese que el número total de moles de gas no depende de la posición del equilibrio; vale en todo momento 0,0945 mol.

- 13. En un recipiente vacío se introduce bicarbonato sódico sólido. Se cierra el recipiente y se calienta a 120 °C, produciéndose la reacción:**



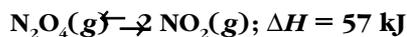
**Sabiendo que en el equilibrio la presión del sistema es de 1720 mmHg, calcula K<sub>p</sub> y K<sub>c</sub>.**

Por ser equilibrio heterogéneo,  $K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ , donde  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{2}$

Por tanto,  $K_p = \frac{p^2}{4} = \frac{(1720/760)^2}{4} = 1,28$ , donde hemos expresado la presión en atmósferas. Por otra parte,  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ . Como  $\Delta n = 2$ , será:

$$K_c = \frac{1,28}{(0,082 \cdot 393)^2} = 1,23 \cdot 10^{-3}$$

14. A 100 °C, el tetraóxido de dinitrógeno se descompone en dióxido de nitrógeno, gas pardo-rojizo, según:



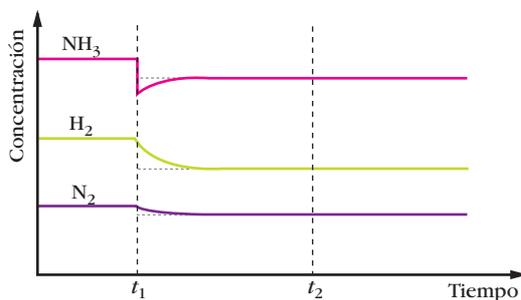
Al elevar la temperatura, ¿la mezcla se hará más clara o, por el contrario, más oscura?

Como el proceso es endotérmico,  $\Delta H > 0$ , un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la formación de  $\text{NO}_2$ . La mezcla se hará más oscura.

15. En la síntesis de  $\text{NH}_3$  por el método Haber se recomiendan presiones muy altas y temperaturas del orden de 500 °C, al tiempo que se va eliminando continuamente el producto formado. Justifica cada una de estas recomendaciones.

Las presiones altas favorecen la formación de  $\text{NH}_3$ , porque se reduce el número de moléculas de gas presentes. La temperatura elevada, 500 °C, perjudica el rendimiento porque la formación del  $\text{NH}_3$  es exotérmica; sin embargo, es imprescindible para aumentar la velocidad del proceso. La retirada del amoníaco formado desplaza el equilibrio  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  hacia la derecha y favorece el rendimiento el proceso.

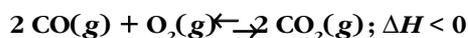
16. La figura inferior muestra la evolución en el tiempo de las concentraciones de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  contenidas en un recipiente cerrado:



- a) ¿Qué perturbación se produjo en el instante  $t_1$ ?
- b) Anteriormente a  $t_1$ , ¿se encontraba el sistema en equilibrio?
- c) ¿Cómo ha respondido el sistema a la perturbación producida?

- a) En  $t_1$ , se produjo la retirada o eliminación de  $\text{NH}_3$ .
- b) Sí, las concentraciones no variaban con el tiempo.
- c) Consumiéndose algo de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  para regenerar parte del  $\text{NH}_3$  retirado y alcanzar nuevas concentraciones de equilibrio.

17. Para el siguiente equilibrio gaseoso:



indica razonadamente cómo influye sobre el equilibrio: a) un aumento de la temperatura; b) una disminución en la presión; c) un aumento de la concentración de  $\text{O}_2$ .

- a) Como el proceso directo es exotérmico,  $\Delta H < 0$ , un aumento de temperatura favorece el proceso inverso, es decir, el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- b) La disminución de presión favorece la descomposición del  $\text{CO}_2$ , ya que así aumenta el número de moléculas de gas presentes. Se desplaza a la izquierda.
- c) Un aumento de  $[\text{O}_2]$  desplaza el equilibrio a la derecha; así se consume, en parte, el equilibrio.

**18. Sabiendo que el producto de solubilidad, a 25 °C, del  $\text{CaCO}_3$  es  $4,8 \cdot 10^{-9}$ , determina su solubilidad, expresada en mg/L, en: a) agua pura; b) una disolución 0,05 M de  $\text{CaCl}_2$ .**

$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  para el equilibrio  $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (aq) + \text{CO}_3^{2-} (aq)$ .

a) En agua pura,  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$ , donde  $S$  es la solubilidad. Por tanto:

$$4,8 \cdot 10^{-9} = S^2$$

$$S = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 6,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) En presencia de una disolución 0,05 M de  $\text{CaCl}_2$ , será:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S; [\text{Ca}^{2+}] = S + 0,05 \approx 0,05$$

$$\text{Por tanto, } 4,8 \cdot 10^{-9} = S \cdot 0,05; S = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Por efecto del ion común, la solubilidad se reduce casi mil veces.

El pequeño valor de  $S$  justifica la aproximación:  $S + 0,05 \approx 0,05$ .

**19. Determina si precipitará  $\text{BaSO}_4$  al mezclar volúmenes iguales de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-4}$  M con otra de  $\text{Ba}^{2+}$   $10^{-3}$  M.**

El producto de las concentraciones iónicas vale:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-3}}{2} \times \frac{10^{-4}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

como este valor es mayor que  $K_s$ , precipita  $\text{BaSO}_4$ .

**20. Se añade lentamente  $\text{CaCl}_2$  a una disolución acuosa que contiene iones  $\text{F}^-$  e iones  $\text{CO}_3^{2-}$ , ambos en concentración  $2 \cdot 10^{-9}$  M. Determina cuál de las dos sales cálcicas precipitará primero.**

Las concentraciones de  $[\text{Ca}^{2+}]$  necesarias para que precipiten  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  valen:

- $\text{CaF}_2$ :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$  ;  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{(2 \cdot 10^{-9})^2} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- $\text{CaCO}_3$ :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  ;  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-9}} = 2,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(En ambos casos, se ha supuesto que la adición de la disolución de  $\text{CaCl}_2$  no varía apreciablemente el volumen total y, por tanto,  $[\text{F}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-9}$ ).

El  $\text{CaCO}_3$  precipitará antes, pese a que  $K_s (\text{CaCO}_3) > K_s (\text{CaF}_2)$ .

**21. Una disolución es 0,001 M en Sr (II) y 2 M en Ca (II). Si los productos de solubilidad de  $\text{SrSO}_4$  y  $\text{CaSO}_4$  son, respectivamente,  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$ , determina: a) ¿qué catión precipitará antes cuando se añada  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M?; b) ¿qué concentración quedará del primero cuando empiece a precipitar el segundo?**

Suponemos, como antes, que la adición de disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no altera el volumen total.

$$a) \bullet \text{SrSO}_4: K_s = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] ; [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{10^{-7}}{10^{-3}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bullet \text{CaSO}_4: K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] ; [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{10^{-5}}{2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si se añade lentamente, precipitará primero el  $\text{CaSO}_4$ .

b) Para que comience a precipitar el segundo,  $\text{SrSO}_4$ , la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  tiene que ser, al menos,  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Como no debe precipitar ya  $\text{CaSO}_4$ , la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  tiene que ser:

$$[\text{Ca}^{2+}] < \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-4}} ; [\text{Ca}^{2+}] < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Problemas de Selectividad

1. A 400 °C, el amoniaco se encuentra disociado un 40% en nitrógeno e hidrógeno cuando la presión del sistema es de 710 mmHg. Calcula para el equilibrio:



- a) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio cuando la cantidad inicial de  $\text{NH}_3$  es de 4 moles.  
b) El valor de  $K_p$ .

*Propuesto en Extremadura, en 2007*

- a) Llamando  $x$  al número de moles de  $\text{NH}_3$  que se han disociado, el equilibrio de descomposición del amoniaco en sus elementos puede describirse por:



$$\text{N.º de moles inicial:} \quad 4 \qquad 0 \qquad 0$$

$$\text{N.º de moles en equilibrio:} \quad 4 - x \qquad x/2 \qquad 1,5 \cdot x$$

$$\text{N.º total de moles:} \quad (4 - x) + (x/2) + 1,5 \cdot x = 4 + x$$

Como se ha disociado el 40%, será:

$$x = 4 \text{ mol} \times (40/100) = 1,6 \text{ mol}$$

Por tanto, el número de moles de cada componente en el equilibrio vale:

$$\text{NH}_3: 4 \text{ mol} - 1,6 \text{ mol} = 2,4 \text{ mol}$$

$$\text{N}_2: 1,6 \text{ mol}/2 = 0,8 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2: 1,5 \times 1,6 \text{ mol} = 2,4 \text{ mol}$$

Y el número total de moles es:

$$2,4 \text{ mol} + 0,8 \text{ mol} + 2,4 \text{ mol} = 5,6 \text{ mol}$$

Aplicando a cada gas la expresión que relaciona su presión parcial,  $p_p$ , su fracción molar,  $X_p$ , y la presión total,  $p_t = 710/760 = 0,934 \text{ atm}$ , nos queda:

$$p_{\text{NH}_3} = 0,934 \text{ atm} \times \frac{2,4 \text{ mol}}{5,6 \text{ mol}} = 0,400 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = 0,400 \text{ atm} \text{ (igual número de moles que en el NH}_3\text{)}$$

$$p_{\text{N}_2} = 0,934 \text{ atm} - (0,400 \text{ atm} + 0,400 \text{ atm}) = 0,134 \text{ atm}$$

- b) Para calcular el valor de  $K_p$ , escribimos la expresión que toma dicha magnitud para este equilibrio y sustituimos datos:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}$$

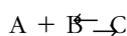
$$K_p = \frac{0,134 \times (0,400)^3}{(0,400)^2} = 0,0536$$

**2. Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones para la reacción en disolución acuosa  $A + B \rightleftharpoons C$ , una vez que se ha alcanzado el equilibrio:**

- a) Si en el equilibrio aumentamos la concentración de A, la constante de equilibrio disminuye.**
- b) Si aumentamos la presión, la reacción se desplaza hacia la derecha, ya que en el segundo miembro hay menos moles de sustancia.**
- c) Si añadimos agua, el equilibrio se desplazará en uno u otro sentido como consecuencia del cambio en las concentraciones.**

*Propuesto en Aragón, en 2007*

El equilibrio a estudiar viene dado por:



La aplicación del principio de Le Châtelier nos permite dar respuesta a las cuestiones de este apartado.

- a) *Falsa*. La constante de equilibrio solo depende de la temperatura, por lo que su valor no variará.
- b) *Falsa*. Estamos ante un equilibrio en fase líquida, por lo que los cambios de presión no tienen relevancia en el estado de equilibrio.
- c) *Cierta*. Para comprender la respuesta vamos a escribir la expresión de la constante de equilibrio y ponerla en función del número de moles de cada especie y del volumen. Tenemos:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$
$$K_c = \frac{\frac{n_C}{V}}{\frac{n_A}{V} \cdot \frac{n_B}{V}} = \frac{n_C}{n_A \cdot n_B} \cdot V$$

Al añadir agua aumentamos el volumen,  $V$ , por lo que el cociente molar ha de disminuir para que el producto de ambos se mantenga constante. En concreto, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo  $n_C$  y aumentando  $n_A$  y  $n_B$ .

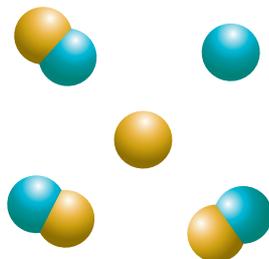
# 9 Reacciones ácido-base

## Actividades del interior de la unidad

1. **Justifica la mayor o menor conductividad eléctrica de una sustancia según que sea: a) electrólito fuerte o b), electrólito débil.**

La conductividad eléctrica depende, entre otros factores, del número de iones disociados por el electrólito a la disolución. Un electrólito fuerte libera más iones y, por tanto, tendrá una conductividad eléctrica mayor que un electrólito débil.

2. **La figura muestra la disolución acuosa de un compuesto. Clasifícalo como electrólito fuerte, electrólito débil o no electrólito.**



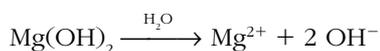
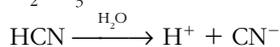
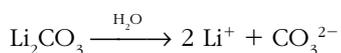
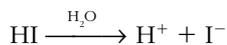
El esquema muestra un electrólito débil: las esferas aisladas representan los iones disociados, mientras que las «píldoras» formadas por dos esferas fundidas representan las moléculas neutras sin disociar. El esquema de un electrólito fuerte sería el de esferas aisladas, y ninguna píldora.

3. **Razona la veracidad o falsedad de la siguiente proposición:**

«El ácido nítrico es un electrólito fuerte, por tanto, una disolución acuosa 1 M de dicho ácido daría una concentración 1 M de iones  $\text{NO}_3^-$  e iones  $\text{H}^+$ ».

La proposición es cierta. Un mol de ácido nítrico, al disolverse completamente en disolución, daría un mol de sus iones disociados.

4. **Escribe las reacciones de disociación de las siguientes sustancias, indicando cuál o cuáles de ellas son ácidos o bases de Arrhenius: HI;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; HCN;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .**

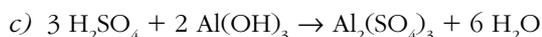
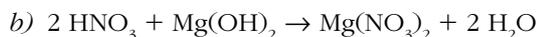
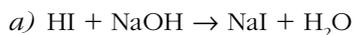
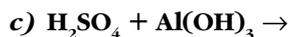


Según el criterio de Arrhenius, son ácidos el HI y el HCN; y base, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**5. Tenemos dos disoluciones de HCl a la misma temperatura; una de ellas 1 M y la otra, 0,5 M. ¿En cuál de las dos es mayor el grado de disociación?**

El HCl es un ácido fuerte. Su constante de disociación es muy grande: el grado de disociación es igual en ambos casos.

**6. Completa y ajusta las siguientes reacciones de neutralización:**



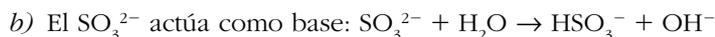
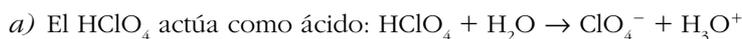
**7. Indica cuál o cuáles de las siguientes especies químicas, que son ácidos o bases, no pueden ser clasificadas así por la teoría de Arrhenius: HCN; NaCN;  $\text{CO}_3^{2-}$ ; LiOH.**

El HCN es un ácido de Arrhenius, porque disocia un  $\text{H}^+$  en agua.

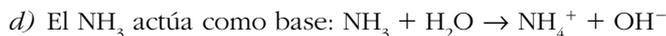
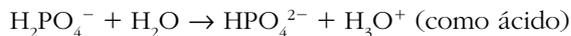
El LiOH es una base de Arrhenius, porque disocia un  $\text{OH}^-$  en agua.

El NaCN y el  $\text{CO}_3^{2-}$  no pueden clasificarse como ácido o base según la definición de Arrhenius.

**8. Utilizando la teoría de Brønsted-Lowry, clasifica como ácidos y/o bases las siguientes especies: a)  $\text{HClO}_4$ ; b)  $\text{SO}_3^{2-}$ ; c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; d)  $\text{NH}_3$ .**

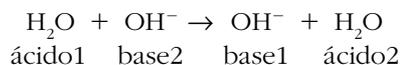


c) El  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  puede actuar como ácido o como base:

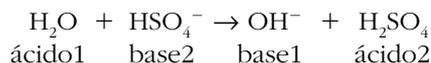


**9. Indica, con nombres y fórmulas, cuáles son los ácidos conjugados de las siguientes bases: a)  $\text{OH}^-$ ; b)  $\text{HSO}_4^-$ ; c)  $\text{CO}_3^{2-}$ ; d)  $\text{NH}_3$ .**

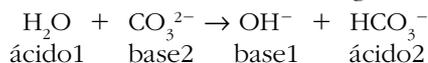
a) El ácido conjugado del hidróxido es el agua:



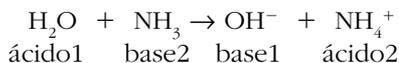
b) El ácido conjugado del hidrogenosulfato es el ácido sulfúrico:



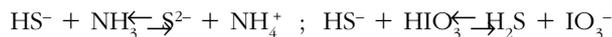
c) El ácido conjugado del ion carbonato es el ion hidrogenocarbonato:



d) El ácido conjugado del amoníaco es el catión amonio:



**10. Escribe las reacciones del ion  $\text{HS}^-$  con una base,  $\text{NH}_3$ , y con un ácido,  $\text{HIO}_3$ . Formula todas las especies químicas que aparezcan.**



**11. ¿Por qué, si el agua no conduce prácticamente la electricidad, decimos que es muy peligroso tocar un enchufe o un aparato eléctrico cuando estamos mojados?**

El agua pura conduce muy mal la electricidad. El agua corriente (que contiene iones) sí conduce la electricidad.

**12. Justifica la veracidad de la siguiente afirmación: La concentración del agua pura es, aproximadamente, 55,6 mol/L.**

La afirmación, cierta, se refiere a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el equilibrio de autodisociación del agua.

**13. Nos dicen que en una disolución acuosa de un ácido dado a 37 °C, la concentración de iones hidronio es  $2,55 \cdot 10^{-3}$  mol/L. ¿Es posible que en ella existan iones hidróxido? En caso afirmativo, calcula su concentración. ¿Es necesario tener un dato del volumen para realizar este cálculo?**

Naturalmente, existen iones  $\text{OH}^-$ . Su concentración será  $9,33 \cdot 10^{-12}$  M.

**14. ¿Es siempre:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ?**

No. Siempre se cumple  $\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w$ , y  $K_w$  varía con la temperatura.

**15. Sabiendo que el pH de una disolución a 37 °C, es 3,7, calcula la concentración de iones hidróxido que hay presentes. Utiliza los datos que necesites de la tabla 3.**

Por definición:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

De la tabla 3, tenemos:  $K_w (37 \text{ °C}) = 2,38 \cdot 10^{-14}$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,38 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} ; [\text{HO}^-] = 1,19 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

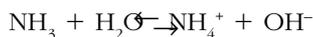
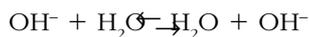
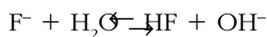
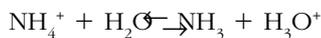
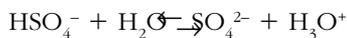
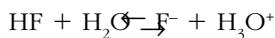
**16. En algunas zonas industriales se ha llegado a medir agua de lluvia con un pH de 2. ¿Cuántas veces es mayor la concentración de iones hidronio en esta agua que en el agua de lluvia normal cuyo valor del pH = 5,8?**

Si  $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M} = 0,01 \text{ M}$

Si  $\text{pH} = 5,8$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,8} \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

El agua de  $\text{pH} = 2$  tiene una concentración de iones hidronio  $\frac{0,01}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 6309$  veces superior a la del agua de  $\text{pH} = 5,8$ .

**17. Escribe las expresiones de las constantes de disociación (o ionización) de los ácidos HF, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y de las bases F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> y NH<sub>3</sub>.**



$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CHF}]} ; K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} ; K_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_{\text{F}^-} = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} ; K_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} ; K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

**18. Comprueba la validez de la expresión escrita en el texto:  $K_a \cdot K_b = K_w$ .**

Esto se comprueba fácilmente con los valores de las constantes de acidez de, por ejemplo, el ácido acético y de la constante de basicidad del acetato:

$$K_a (\text{ácido acético}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b (\text{ion acetato}) = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Así, vemos que se cumple:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-10} = 10^{-14}$$

**19. Utilizando los datos de constantes de ionización del apéndice del texto, ordena de menor a mayor el carácter básico de las siguientes especies químicas frente al agua: HS<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub>.**



**20. Ordena de menor a mayor la acidez frente al agua de las especies H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.**



**21. A la vista de la estructura molecular del HNO<sub>2</sub> y del HNO<sub>3</sub>, justifica la mayor fuerza relativa del ácido nítrico.**

En el ácido nítrico, el nitrógeno tiene un número de oxidación mayor y, por ello, polarizará más el enlace O—H; será más ácido.

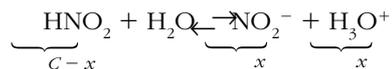
**22. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones acuosas, todas ellas 0,05 M: a) HNO<sub>3</sub>; b) HNO<sub>2</sub>; c) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.**

**Datos:**  $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$  ;  $K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,2 \cdot 10^{-10}$

**(Consulta los datos de  $K_a$  y  $K_b$  en el apéndice del libro.)**

a) El ácido nítrico es un ácido fuerte. Por tanto, estará completamente dissociado. La concentración de cationes hidronio será la del ácido. Así,  $\text{pH} = -\log(0,05) = 1,3$ .

b) Hay que tener en cuenta el equilibrio de disociación del ácido nitroso:



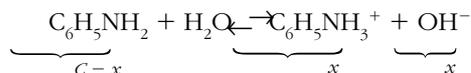
Se cumple que  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$ , y la solución es  $x = 0,0045$  M, luego  $\text{pH} = -\log(x) = 2,35$ .

El grado de ionización se calcula:

$$4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,05\alpha}{1 - \alpha}$$

y resolviendo la ecuación:  $\alpha = 9,04 \cdot 10^{-2} = 9\%$

c) El equilibrio de disociación de la base es:



Se cumple que  $K_b = 4,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$ , y la solución es  $x = 4,6 \cdot 10^{-6}$  M.

Esta será la concentración de OH<sup>-</sup>.

El grado de ionización será:  $x = C_0 \cdot \alpha$ ;  $4,6 \cdot 10^{-6} = 0,05 \cdot \alpha$

$\alpha = 9,1 \cdot 10^{-5} = 0,009\%$

La concentración de hidronio será:  $\frac{10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-6}} = 2,17 \cdot 10^{-9}$  M, y el  $\text{pH} = 8,66$

**23. Calcula el pH de una disolución 0,250 M de amoníaco sabiendo que está ionizada un 0,84%. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0,125 M se necesitaría para neutralizar 50 mL de la disolución anterior?**

El equilibrio de ionización es:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ;  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,25 - x}$

Si el grado de disociación es 0,0084, entonces  $\frac{x}{0,25 - x} = 0,0084$ , y  $x = 2,08 \cdot 10^{-3}$  M

Así, el pH será  $\text{pH} = 11,32$ .

Para neutralizar 50 mL de la disolución, hace falta añadir  $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25$  moles de ácido. Como el ácido clorhídrico que usaremos para ello es 0,125 M, debemos tomar  $x$  mL, de forma que  $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = x \cdot 10^{-3} \cdot 0,125$ , es decir, 100 mL de ácido.

**24. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprotónico ionizado un 2,5%, en disolución acuosa 0,2 M.**

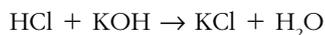
El equilibrio de disociación es el siguiente:  $\underbrace{\text{HA}}_{0,2-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{A}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$ .

Si el grado de disociación es del 2,5%, entonces  $\frac{x}{0,2} = 0,025$ , luego  $x = 0,005$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = 1,28 \cdot 10^{-4}$$

**25. Calcula el pH de la disolución resultado de mezclar 100 mL de una disolución acuosa de HCl al 29,2% en masa y densidad 1,145 g/cm<sup>3</sup> con 100 mL de otra disolución acuosa de hidróxido de potasio 2,5 M.**

La reacción de neutralización es:



Que nos indica que los dos reactivos reaccionan mol a mol.

En 100 mL de HCl al 29,2% y densidad 1,145 g/cm<sup>3</sup> hay:

$$1,145 \times 100 \text{ mL} = \frac{114,5 \text{ g}}{36,453 \text{ g/mol}} = 3,14 \text{ mol de HCl}$$

En 100 mL de KOH 2,5M hay:  $\frac{2,5 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 0,25 \text{ mol de KOH}$

Por tanto, el reactivo limitante será el KOH, que se agotará totalmente en la reacción y quedará sin reaccionar:

$$3,14 \text{ mol de HCl} - 0,25 \text{ mol de KOH} = 2,89 \text{ mol de HCl, responsables del pH}$$

Al ser el HCl un electrólito fuerte, estará totalmente disociado en sus iones y podemos escribir:

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = \frac{2,89 \text{ mol}}{200 \text{ mL}} = 14,45 \text{ M}$$

Por definición:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , y por tanto,  $\text{pH} = -\log 14,45 = -1,16$

**26. Justifica cómo será el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NaCN; NH<sub>4</sub>Br; NaF.**

**¿Cuál de todas ellas tendrá el mayor valor del pH? Utiliza los datos necesarios de la tabla 5.**

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica, por ser la base conjugada de un ácido débil:  $\text{pH} > 7$ .

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida, por ser el ácido conjugado de una base débil:  $\text{pH} < 7$ .

c) El fluoruro es la base conjugada de un ácido relativamente débil:  $\text{pH} > 7$ .

Entre dos disoluciones de igual concentración de NaCN y de NaF, la primera tendrá un pH más alto, porque el cianuro es una base más fuerte que el fluoruro; y comparando sus ácidos conjugados, el cianhídrico es más débil que el fluorhídrico.

**27. Una disolución acuosa de cloruro de estaño (IV), ¿será ácida, básica o neutra?**

Los cationes se comportan como ácidos: la disolución de SnCl<sub>4</sub> será ácida.

**28. Se mezclan 50 mL de HCl 0,1 M con 50 mL de NH<sub>3</sub> de igual concentración. Razona cómo será el pH de la resolución resultante.**

Estamos mezclando igual número de moles de ácido y de base: el pH será neutro; a 25 °C, pH = 7.

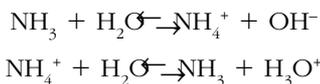
**29. Calcula el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa 0,50 M de cloruro de amonio.**

El amonio experimenta hidrólisis ácida:  $\underbrace{\text{NH}_4^+}_{0,5-x} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \underbrace{\text{NH}_3}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$ , donde:

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}, x = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M, y pH} = 4,78$$

El grado de hidrólisis será  $\frac{x}{0,5} = 3,34 \cdot 10^{-5} = 0,003\%$ .

**30. Explica, con las correspondientes ecuaciones, cómo funcionaría una disolución reguladora formada por amoníaco y cloruro amónico.**



En el caso de, por ejemplo, un litro de disolución 0,5 M en amoníaco y 0,5 M en cloruro de amonio, tendríamos un pH de:

$$\text{pH} = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}\right) = -\log\left(5,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,5}{0,5}\right) = 9,25$$

Para comprobar su poder regulador, suponemos que añadimos a la disolución 0,05 moles de ácido fuerte, sin alterar el volumen.

(Si hiciésemos esto en una disolución neutra, el pH variaría desde 7 hasta 1,3).

En ese caso, los 0,05 moles de ácido reaccionarían con el mismo número de moles de NH<sub>3</sub>, formando ese número adicional de moles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. De esta forma, tendríamos:

$$\text{pH} = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}\right) = -\log\left(5,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,5 + 0,05}{0,5 - 0,05}\right) = 9,16$$

Si añadimos a la disolución reguladora inicial 0,05 moles de base fuerte, sin cambiar el volumen total, los 0,05 moles de OH<sup>-</sup> añadidos reaccionarían con el mismo número de moles de amonio, formando 0,05 moles adicionales de amoníaco. En ese caso el pH sería:

$$\text{pH} = -\log\left(K_a \cdot \frac{C_a}{C_b}\right) = -\log\left(5,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,5 - 0,05}{0,5 + 0,05}\right) = 9,34$$

En ambos casos, el pH apenas ha cambiado.

**31. Deduce la expresión que permite calcular el pOH en el par formado por una base y su ácido conjugado.**

En la expresión de la constante de equilibrio de disociación de la base, despejamos la concentración de hidróxido. Tomamos logaritmos y cambiamos de signo, y obtenemos

$$\text{pOH} = -\log\left[K_b \cdot \frac{C_b}{C_a}\right]$$

**32. Calcula la variación de pH que se produce cuando se añade 1 mL de HCl 1 M a 1 L de disolución reguladora de amoníaco 0,75 M y cloruro de amonio 0,75 M.**

En la disolución reguladora inicial, el pH se calcula según:

$$\text{pH} = -\log \left( K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \right) = -\log \left( 5,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,75}{0,75} \right) = 9,2518$$

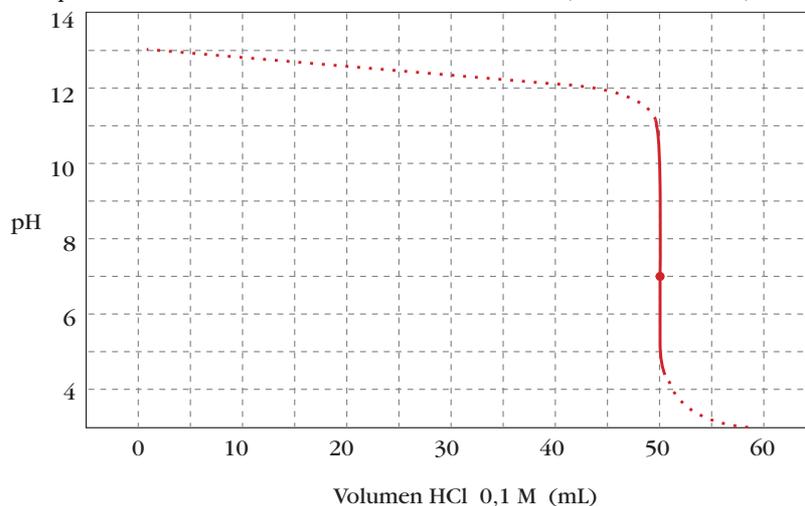
En 1 mL de disolución de HCl hay  $1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0,001$  moles de iones, que reaccionarán con amoníaco, disminuyendo su concentración, y aumentando la de amonio:

$$\text{pH} = -\log \left( K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} \right) = -\log \left( 5,6 \cdot 10^{-10} \times \frac{0,75 + 0,001}{0,75 - 0,0001} \right) = 9,25$$

La variación experimentada en el pH es de  $-0,0007$  unidades de pH.

**33. Dibuja la curva de valoración que resulta de valorar una base fuerte con un ácido fuerte.**

La figura representa la valoración de 50 mL de NaOH 0,1 M con HCl 0,1 M.



**34. Se quiere determinar el contenido de NaOH en una sosa cáustica comercial mediante su valoración con un ácido fuerte. Para ello, se pesan 2,0 g de sosa y se disuelven en un matraz aforado hasta un volumen final de 500 mL. Sabiendo que 25,0 mL de esta disolución necesitaron 18,8 mL de HCl 0,1 M hasta el viraje del indicador, se pide:**

- La pureza en NaOH de la sosa, expresando el resultado como % en masa.
- Un indicador apropiado para poder seguir la valoración.

a) El número de moles de  $\text{OH}^-$  que había en los 25 mL valorados es de:

$$18,8 \cdot 10^{-3} \times 0,1 = 0,00188$$

Por tanto, la concentración de la sosa es  $0,00188/0,025 = 0,0752$  M.

Como la disolución de sosa tiene un volumen de 0,5 L, habrá  $0,0376$  moles de NaOH en esa disolución, que pesarían  $0,0376 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 1,504$  gramos.

Como el peso de la sosa comercial era 2,0 g, su pureza es:

$$\%_{\text{pureza}} = 1,504/2 \times 100 = 75,2\%$$

b) El indicador más adecuado para la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte es el azul de bromotimol o el tornasol.

## Actividades del final de la unidad

### 1. Expón brevemente las analogías y diferencias entre las teorías de Arrhenius y la de Brønsted-Lowry.

La definición de ácido en ambas teorías es casi idéntica. Sin embargo, la teoría de Brønsted-Lowry es más general, pues no está restringida a disoluciones acuosas.

La definición de base no coincide en absoluto, pues las bases de Arrhenius deben disociar el ion  $\text{OH}^-$ , y siempre en disolución acuosa, mientras que las de Brønsted-Lowry aceptan protones, y pueden estar en disolución acuosa o no.

### 2. Escribe la reacción de neutralización entre un ácido y una base según la teoría de Arrhenius y según la teoría de Brønsted-Lowry.



### 3. De las siguientes especies químicas, $\text{HNO}_3$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NaOH}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{CH}_3\text{NH}_2$ y $\text{NH}_4^+$ , indica cuáles se pueden clasificar como ácidos o como bases según las teorías de Arrhenius y de Brønsted-Lowry.

Especie	Arrhenius	Brønsted-Lowry
$\text{HNO}_3$	Ácido	Ácido
$\text{OH}^-$	Base	Base
$\text{NaOH}$	Base	Base
$\text{Al}^{3+}$	Imposible de clasificar	Ácido
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Imposible de clasificar	Base
$\text{NH}_4^+$	Imposible de clasificar	Ácido

### 4. Escribe los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies: $\text{CN}^-$ ; $\text{ClO}^-$ ; $\text{NH}_4^+$ ; $\text{HCOOH}$ ; $\text{NH}_3$ . Escribe la fórmula y nombra los pares conjugados de las especies anteriores.

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$ ;  $\text{CN}^-/\text{HCN}$ ; ion cianuro / ácido cianhídrico (en disolución acuosa).

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{OH}^-$ ;  $\text{ClO}^-/\text{HClO}$ ; ion hipoclorito / ácido hipocloroso.

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ; ion amonio / amoniaco.

$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  ; ácido metanoico / ion metanoato

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  ;  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ; amoníaco / ion amonio

**5. Indica cuál es el par conjugado de las siguientes especies químicas:  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NH}_3$ .**

El par ácido/base conjugado del  $\text{H}_2\text{O}$ , cuando actúa como ácido, es  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

El par ácido/base conjugado del  $\text{H}_2\text{O}$ , cuando actúa como base, es  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

El par ácido/base del  $\text{OH}^-$ , que es una base, es  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

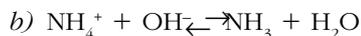
El par ácido/base del  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que es un ácido, es  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

El par ácido/base del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que es un ácido, es  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ .

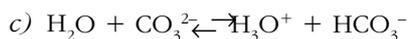
**6. Completa los siguientes equilibrios ácido-base indicando el nombre de todas las especies que aparezcan en las distintas reacciones, así como los pares conjugados que existen:**



Hidronio + hipoclorito  $\rightleftharpoons$  agua + ácido hipocloroso  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Amonio + hidróxido  $\rightleftharpoons$  amoníaco + agua  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + carbonato  $\rightleftharpoons$  hidronio + hidrogenocarbonato  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Ácido nítrico + agua  $\rightleftharpoons$  nitrato + hidronio  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

**7. Utilizando la teoría de Brønsted-Lowry, indica cuáles de las siguientes especies químicas pueden actuar solo como ácidos, cuáles solo como bases y cuáles como ácidos y bases:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{O}^{2-}$ .**

El ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , solo actúa como ácido.

El hidróxido,  $\text{OH}^-$ , solo actúa como base.

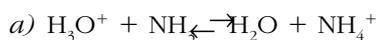
El dihidrogenofosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , puede actuar como ácido y como base.

El nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , solo puede actuar como base.

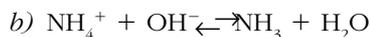
El hidrogenocarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , puede actuar como ácido y como base.

El óxido,  $\text{O}^{2-}$ , solo puede actuar como base.

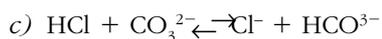
**8. Completa los siguientes equilibrios, indicando el nombre de todas las especies químicas y de los pares conjugados ácido-base:**



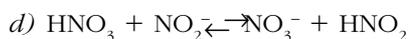
Hidronio + amoniac  $\rightleftharpoons$  agua + amonio  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



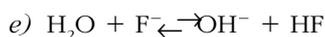
Amonio + hidróxid  $\rightleftharpoons$  amoniaco + agua  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Cloruro de hidrógeno + carbonat  $\rightleftharpoons$  cloruro + hidrogenocarbonato  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Ácido nítrico + nitrit  $\rightleftharpoons$  nitrato + ácido nitroso  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)



Agua + fluorur  $\rightleftharpoons$  hidróxido + fluoruro de hidrógeno  
(ácido1) (base2) (base1) (ácido2)

**9. ¿Qué significa que un ácido es fuerte o débil? A igualdad de concentración, ¿qué ácido daría un pH más alto: HCl o CH<sub>3</sub>COOH?**

La fuerza de un ácido o una base define su capacidad para ionizarse en agua. Un ácido fuerte se ioniza totalmente, cediendo todos los protones. Una base fuerte se ioniza totalmente o, mejor dicho, acepta todos los protones.

El ácido clorhídrico, que es un ácido fuerte (se disocia en agua totalmente), daría un pH más bajo que el ácido acético, que es un ácido débil (se disocia parcialmente).

**10. Calcula:**

**a) El pH de 100 mL de una disolución de ácido nítrico comercial del 25% de riqueza y densidad 1,15 g/mL.**

**b) El pH de la disolución resultante de mezclar 25 mL de la disolución anterior con 25 mL de hidróxido de potasio 0,25 M.**

a) 100 mL de disolución pesan  $100 \times 1,15$  gramos = 115 g

De esos 115 g, el 25% es ácido nítrico puro, es decir,  $115 \times 0,25 = 28,75$  g de ácido puro.

Esa masa suponen  $28,75/63$  mol de ácido nítrico en 100 mL de disolución.

El ácido nítrico es un ácido fuerte, que se disocia completamente.

Por tanto, la concentración de cationes hidronio será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{28,75}{63 \times 0,1} = 4,56 \text{ M. Y el pH será, por tanto, } \text{pH} = -0,66$$

b) En 25 mL de la disolución de ácido nítrico hay  $\frac{25 \times 1,15 \times 0,25}{63} = 0,114$  moles de ácido.

En 25 mL de la disolución de hidróxido de potasio hay  $0,025 \times 25 = 0,0625$  moles de base.

Hay exceso de ácido.

Tras la neutralización de la base, quedan:  $0,114 - 0,0625 = 0,0515$  moles de ácido, en una disolución de (suponiendo que se suman los volúmenes) 50 mL, lo que supone una concentración de hidronio de:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0515}{0,05} = 1,03 \text{ M}$$

El pH resultante es  $-0,013$

**11. Calcula las concentraciones de iones hidronio e iones hidróxido en una disolución acuosa cuyo pH es 10.**

Si el pH es 10, entonces  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ M}$  y, por tanto,  $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$

**12. Se considera que la lluvia es ácida si su pH es inferior a 5,6. Calcula cuánto vale la concentración de iones hidronio.**

Si el pH es 5,6, entonces  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,6} \text{ M}$

**13. Disponemos de dos matraces: uno contiene 50 mL de HCl 0,10 M, y el otro, 50 mL de HCN cien veces más concentrado que el primero.**

**a) Calcula el pH de cada una de las disoluciones.**

**b) ¿Qué cantidad de agua se deberá añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos disoluciones sea el mismo?**

a) El pH de la disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, ácido fuerte, es:

$$\text{pH} = -\log(0,1) = 1$$

El pH de la disolución 10 M de ácido cianhídrico, ácido débil, se calcula considerando el equilibrio de disociación:  $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

La expresión de la constante es:  $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{10 - x}$

La solución a esta ecuación es  $x = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Así, el pH será:

$$\text{pH} = -\log(7 \cdot 10^{-5}) = 4,15$$

b) Para que la disolución más ácida, la de ácido clorhídrico, tenga un pH de 4,15, deberemos añadir agua hasta que su concentración sea de  $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

$$7 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{\text{n.º de moles de ácido}}{\text{volumen de litros de la disolución}} = \frac{0,05 \cdot 0,1}{50 \cdot 10^{-3} + V}$$

El volumen resultante es de  $V = 71,38 \text{ L}$

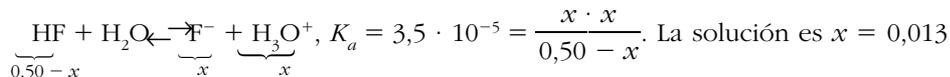
**14. Calcula el pH y el grado de ionización de las siguientes disoluciones:**

**a) HCl 0,50 M; b) NaOH 0,50 M; c) HF 0,50 M; d) HF 1,0 M; e)  $\text{NH}_3$  0,50 M.**

a) Es un ácido fuerte, y  $\alpha = 1$ .  $\text{pH} = -\log 0,50 = 0,30$

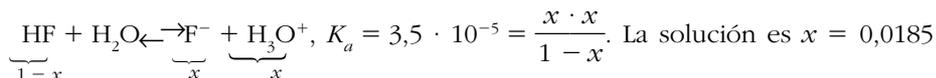
b) Es una base fuerte, y  $\alpha = 1$ .  $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,50} = 13,7$

c) Es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



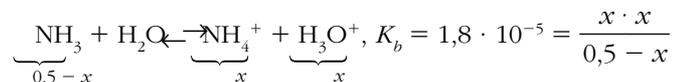
Por tanto, el grado de disociación es  $\alpha = \frac{x}{0,50} = 0,026$  y  $\text{pH} = -\log(0,013) = 1,88$

d) Se hace lo mismo que en el anterior apartado: es un ácido débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



Por tanto, el grado de disociación es  $\alpha = \frac{x}{1} = 0,0185$  y  $\text{pH} = -\log(0,0185) = 1,73$

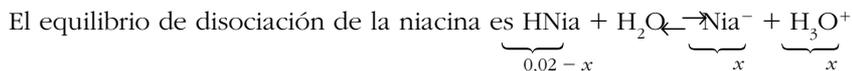
e) Es una base débil. Hay que considerar el equilibrio de disociación:



La solución es  $x = 0,00298$

Por tanto,  $\alpha = \frac{x}{0,50} = 5,96 \cdot 10^{-3}$  y  $\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{0,00298} = 11,47$

**15. La niacina es una vitamina del grupo B, que podemos considerar como ácido monoprótico. Sabiendo que una disolución 0,02 M de dicha sustancia tiene un pH de 3,25, determina la constante de disociación de la niacina.**



Conocemos  $x$ , puesto que sabemos el pH:  $\text{pH} = -\log(x) = 3,25 \Rightarrow x = 5,62 \cdot 10^{-4}$  M

La expresión de la constante de equilibrio es:  $K_a = \frac{x \cdot x}{0,02 - x}$

La solución es:  $K_a = 1,63 \cdot 10^{-5}$

**16. ¿Qué concentración debe tener una disolución de HCl para que tenga el mismo pH que otra de ácido acético 0,50 M?**

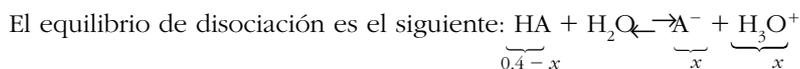
El HCl es un ácido fuerte, y el acético, un ácido débil. Para que tengan el mismo pH, la concentración de HCl debe coincidir con la de hidronio disuelto en la disolución acética.

El equilibrio del ácido acético es:  $\underbrace{\text{CH}_3\text{COOH}}_{0,50-x} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underbrace{\text{CH}_3\text{COO}^-}_x + \underbrace{\text{H}_3\text{O}^+}_x$ , y la expresión de la constante es:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,50 - x}$

La solución de esta ecuación es:  $x = 2,99 \cdot 10^{-3}$  M, lo que da un  $\text{pH} = 2,52$

Por tanto, una disolución de HCl que tenga el mismo pH debe tener una concentración  $2,99 \cdot 10^{-3}$  M.

**17. Calcula la constante de ionización de un ácido débil monoprótico, sabiendo que en una disolución acuosa 0,4 M de dicho ácido se ioniza al 1,5%.**

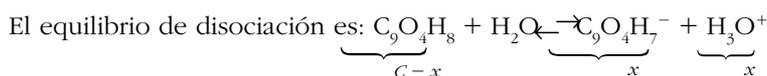


Si el grado de disociación es del 1,5%, entonces  $\frac{x}{0,4} = 0,015$ ; luego  $x = 0,006$

$$\text{Así, } K_a = \frac{x \cdot x}{0,4 - x} = 5,71 \cdot 10^{-4}$$

**18. El componente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico, un ácido monoprótico débil cuya fórmula empírica es  $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$ . Calcula el pH de una disolución resultado de disolver 0,1 g de aspirina en agua hasta un volumen de 100 mL.**

La concentración de la disolución es  $c = \frac{0,1 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}$



$$K_a = 3,7 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{C - x}$$

La solución es  $x = 1,26 \cdot 10^{-3}$  y  $\text{pH} = 2,9$

**19. Calcula:**

**a) El pH de la disolución resultante de mezclar 50 mL de HCl 1,0 M con 75 mL de NaOH 0,5 M.**

**b) Los mL de disolución acuosa 0,10 M de NaOH que hay que añadir a 100 mL de agua para que el pH resultante sea 12,0.**

a) Ambos se disocian totalmente.

El n.º de moles de ácido de la primera disolución es de  $0,05 \times 1 = 0,05$  moles.

El n.º de moles de base de la segunda disolución es de  $0,075 \times 0,5 = 0,0375$  moles.

Se neutralizan 0,0375 moles de ácido y el mismo número de moles de base, quedando en la disolución 0,0125 moles, en 125 mL de disolución total (suponiendo que los volúmenes se pueden sumar).

Así, la concentración de cationes hidronio es de 0,1 M y el  $\text{pH} = 1$

b) Si el  $\text{pH} = 12$ , entonces  $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$  M. Esa concentración se consigue si se

$$\text{cumple que } 10^{-2} = \frac{\text{n.º de moles de OH}^-}{\text{volumen final (en L)}} = \frac{V \cdot 0,1}{0,1 + V}$$

La solución es  $V = 1,11 \cdot 10^{-2} = 11,1 \text{ mL}$ .

**20. Una disolución  $10^{-4} \text{ M}$  de hidróxido de sodio tiene el mismo pH que otra disolución de hipoclorito de sodio,  $\text{NaClO}$ . Calcula la concentración inicial de la disolución de hipoclorito de sodio.**

El hipoclorito es la base conjugada de un ácido débil. Es necesario tener en cuenta su equilibrio de disociación:  $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ , donde la constante es:

$$K_a = 3,33 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{C - x}$$

Si el pH es el mismo que la disolución de NaOH, entonces la concentración de hidróxido disuelto debe ser  $10^{-4} \text{ M} = x$ . Así,  $C = 0,03 \text{ M}$ .

**21. El nitrato de amonio es una sal que se utiliza como fertilizante. Al añadir al suelo una disolución acuosa de dicha sal, ¿producirá alguna variación en su pH?**

Para responder a la pregunta, debemos comprobar si los dos iones del fertilizante experimentan hidrólisis ácida o básica.

El nitrato es la base conjugada del ácido nítrico, que es un ácido fuerte. No presenta hidrólisis.

El amonio es el ácido conjugado de una base débil, el amoníaco. Experimenta una hidrólisis ácida. El fertilizante disminuirá el pH del suelo.

**22. Razona si las disoluciones acuosas de las siguientes sales serán ácidas, básicas o neutras:  $\text{KCl}$ ;  $\text{NH}_4\text{Br}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{KCN}$ .**

$\text{KCl}$ : El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte KOH; por tanto, no presentará hidrólisis.

El cloruro es la base conjugada del ácido fuerte HCl; por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será neutra.

$\text{NH}_4\text{Br}$ : El amonio es el ácido conjugado de la base débil amoníaco; experimenta una hidrólisis ácida.

El bromuro es la base conjugada del ácido fuerte HBr; por tanto, no presenta hidrólisis.

La disolución será ácida.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH; por tanto, no presentará hidrólisis.

El carbonato es la base conjugada del ácido débil hidrogenocarbonato; por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

$\text{Na}_2\text{S}$ : El catión sodio es el ácido conjugado de la base fuerte NaOH; por tanto, no presentará hidrólisis.

El sulfuro es la base conjugada del ácido débil hidrogenosulfuro. Por tanto, experimentará hidrólisis básica.

La disolución será básica.

$\text{AlCl}_3$ : El catión aluminio es el ácido conjugado de la base débil dihidroxidoaluminato; por tanto, experimentará una hidrólisis ácida.

El cloruro es la base conjugada del ácido fuerte clorhídrico; no habrá hidrólisis.

La disolución será ácida.

$\text{KCN}$ : El catión potasio es el ácido conjugado de la base fuerte  $\text{KOH}$ ; por tanto, no presentará hidrólisis.

El cianuro es la base conjugada del ácido cianhídrico, un ácido débil. Por tanto, experimentará una hidrólisis básica. La disolución será básica.

**23. Disponemos de las siguientes sustancias: ácido sulfúrico, sulfato de sodio, ácido nítrico, nitrato de amonio, amoníaco y cloruro de amonio. Indica qué pares pueden formar una solución reguladora del pH.**

Una disolución reguladora está formada por los iones de un par ácido/base conjugada débiles. Esto solo se cumple en los pares:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$ .

**24. Explica cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto y cuál el más bajo, para la misma concentración de la especie disuelta:**

a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ .

b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

c)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

La disolución a) está formada por una base, el benzoato, y un catión neutro, el sodio.

La disolución b) está formada por un ácido, el catión amonio, y un anión neutro, el cloruro.

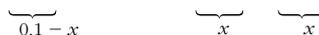
La disolución c) está formada por una base, el acetato, y un ácido, el amonio.

El pH más alto será el de la disolución más básica, la a).

El pH más bajo será el de la disolución más ácida, la b).

**25. Calcula el pH de las siguientes disoluciones acuosas:**

a)  $\text{KCN}$  0,1 M.



b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 M.

a) El cianuro experimenta hidrólisis básica:  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ , donde

$$K_b = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = \frac{\overbrace{x \cdot x}^{0,1 - x}}{\overbrace{0,1 - x}}, x = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]. \text{ El pH} = 11,15$$

b) El amonio experimenta hidrólisis ácida:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , donde

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}, x = 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ M, y pH} = 5,12.$$

**26. Explica razonadamente si, en el punto de equivalencia, cada una de las siguientes afirmaciones es cierta o no:**

**a) El número de moles de ácido y de base que han reaccionado es el mismo.**

**b) El pH de la disolución final es siempre 7.**

**c) Los volúmenes de ácido y de base consumidos son siempre diferentes.**

a) *Cierto.* En el punto de equivalencia coincide el n.º de moles de ácido y de base.

b) *Falso.* Depende de la naturaleza del ácido y de la base. Si ambos son fuertes, el punto de equivalencia ocurre a  $\text{pH} = 7$ . En otro caso, no es así.

c) *Falso.* Podría ocurrir que coincidieran. El volumen de ácido o base no es relevante, lo que sí lo es, es el número de moles de uno y de otro, que es igual al volumen por la concentración.

**27. Se dispone de 200 mL de una disolución 0,50 M de HCl. De dicha disolución se preparan cuatro alícuotas de 50 mL, a cada una de las cuales se le añade 10 mL, 49,0 mL, 49,9 mL y 50,01 mL de NaOH 0,50 M.**

**a) Calcula el pH de las cuatro disoluciones resultantes.**

**b) Dibuja la curva de valoración.**

**¿Qué indicador elegiríamos? ¿Por qué?**

a) El número de moles de ácido presente en los 50 mL de disolución de HCl es  $0,05 \times 0,5 = 0,025$  moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

El número de moles de base que se añade en cada una de las cantidades de NaOH es, respectivamente, de:

a1)  $0,01 \times 0,5 = 0,005$  moles de  $\text{OH}^-$

a2)  $0,049 \times 0,5 = 0,0245$  moles de  $\text{OH}^-$

a3)  $0,0499 \times 0,5 = 0,02495$  moles de  $\text{OH}^-$

a4)  $0,05001 \times 0,5 = 0,025005$  moles de  $\text{OH}^-$

Tras la neutralización, en cada una de esas cuatro disoluciones queda una concentración de ácido de:

a1)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,005) \text{ mol}}{(50 + 10) \cdot 10^{-3}} = 0,333 \text{ M, y el pH} = 0,48$

a2)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,025 - 0,0245) \text{ mol}}{(50 + 49) \cdot 10^{-3}} = 0,00505 \text{ M, y el pH} = 2,30$

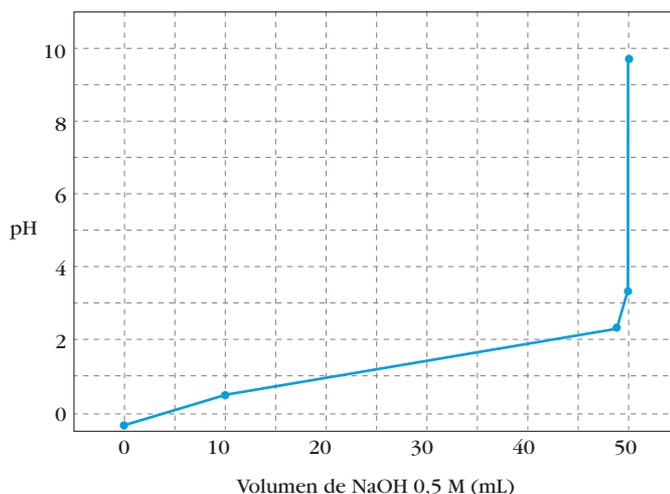
$$a3) [\text{H}_3\text{O}^+] = \quad = 0,0005 \text{ M, y el pH} = 3,3$$

a4) El número de moles de  $\text{OH}^-$  excede al número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Tras la neutralización, queda una concentración de hidróxido:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,025005 - 0,025}{(50 + 50,01) 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Y, por tanto, la concentración de iones hidronio será de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ , que da un  $\text{pH} = 9,7$ .

b)



El indicador que utilizamos en esta valoración será el azul de bromotimol o el tornasol, pues el  $\text{pH} = 7$  (puesto que se trata de un ácido fuerte y no base fuerte) está dentro de su intervalo de viraje.

**28. Explica cómo se podría determinar en el laboratorio la pureza de un carbonato de sodio comercial. Indica el material que se necesitaría y haz un dibujo del montaje práctico.**

El carbonato de sodio es una base. Su peso molecular es de 105,989 g/mol.

Preparamos una disolución de un ácido con el que valorar una disolución de carbonato. Por ejemplo, el ácido oxálico (ácido que disocia dos protones), que es un patrón. Podemos preparar una disolución 0,1 M de ácido oxálico.

Pesamos con precisión una cantidad de carbonato que, si fuese puro, nos daría una disolución 0,1 M de carbonato. Por ejemplo,  $m_{\text{teórica}} = 10,5989 \text{ g}$ , que disolveremos en 1 L.

Tomamos 20 mL de la disolución de carbonato y la valoramos con oxálico, añadiendo un indicador, como el rojo de metilo (su intervalo de viraje está en la región ácida. Así nos aseguramos de que en la neutralización, la reacción es de un mol de carbonato por cada mol de oxálico).

En la valoración, gastamos un volumen  $V_{\text{ox}}$  (en mL) de ácido.

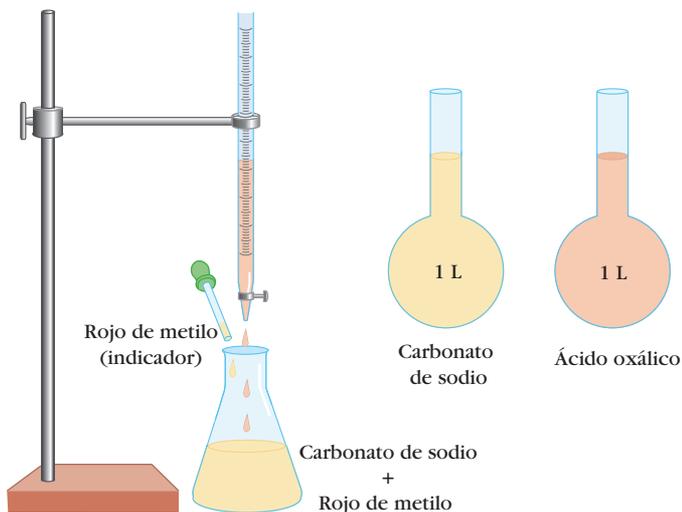
La concentración del carbonato será  $C =$

Así, la cantidad de carbonato puro presente en la disolución de carbonato (en los 10,5989 g que pesamos para prepararla y que llevamos a 1 L) será de  $C \cdot 1$  moles, o

de  $m_{\text{real}} = \frac{C \cdot 1}{105,989}$  gramos.

El grado de pureza será: % de pureza =  $\frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100$

Material necesario: carbonato de sodio, ácido oxálico, agua destilada, rojo de metilo, pesasustancias, balanza analítica, vaso de precipitados de 500 mL, agitador, dos matraces aforados de 1 L, erlenmeyer de 100 mL, bureta, pie y pinzas.



**29. El tornasol es un indicador cuyo pH de cambio de color está comprendido en el intervalo 6–8.**

**Razona en cuál o cuáles de las siguientes valoraciones se podría utilizar como indicador del punto de equivalencia:**

- a) Ácido fuerte con una base fuerte.**
- b) Ácido débil con base fuerte.**
- c) Ácido fuerte con base débil.**

El único caso en el que el punto de equivalencia cae en el intervalo de viraje del tornasol es el *a*), que es  $\text{pH} = 7$ ; en *b*), el  $\text{pH}$  será de 8–10, y en *c*), de  $\text{pH} = 4$ –6.

**30. ¿Qué es un indicador ácido-base? La heliantina es un indicador cuyo intervalo de viraje es 3,1–4,4. ¿Podría utilizarse en la valoración de hidróxido sódico con ácido clorhídrico? ¿Y en la de amoníaco con ácido clorhídrico? Justifica las respuestas.**

Un indicador es una sustancia bien ácido débil, o bien base débil, que se caracteriza por tener distinto color la forma ácida y su base conjugada (o la forma básica y su ácido conjugado).

El pH del punto de equivalencia de la sosa y el clorhídrico es de 7. La heliantina no serviría en este caso.

En el segundo caso, el punto de equivalencia ocurrirá a un pH ácido. La heliantina sí serviría.

**31. Se toman 15 mL de ácido nítrico concentrado del 38% en peso y densidad 1,23 g/mL y se diluyen en una cantidad de agua suficiente hasta alcanzar un volumen final de 500 mL.**

**A continuación, se valoran 50 mL de esta disolución con amoniaco, necesi-tándose 38,5 mL de la disolución amoniacal. El indicador elegido fue rojo congo, zona de viraje, 3-5. Calcula:**

**a) ¿Cuál era el pH de la disolución amoniacal?**

**b) ¿Ha sido correcta la elección del indicador?**

**Justifica la respuesta.**

a) En 15 mL de ácido del 38% de riqueza y densidad 1,23 g/mL hay:

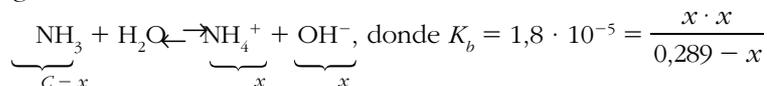
$$\frac{15 \times 1,23 \times 0,38}{63} = 0,1113 \text{ mol de ácido}$$

que se disuelven en una disolución de 500 mL.

En la muestra de 50 mL de esa disolución hay, por tanto, 0,01113 moles de ácido, que neutralizan 38,5 mL de disolución amoniacal.

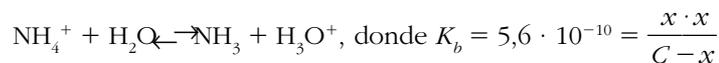
La concentración de esta última será la resultante de  $0,01113 = 38,5 \cdot 10^{-3} \cdot C$ , es decir,  $C = 0,289 \text{ M}$ .

Para saber el pH de esta disolución, hay que considerar el equilibrio del amoniaco en agua:



La solución es  $x = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$ . Por tanto, la concentración de hidronio será:  $\frac{10^{-14}}{2,27 \cdot 10^{-3}} = 4,40 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ , y el pH = 11,36.

b) Tras la neutralización, queda una disolución con 0,01113 moles de  $\text{NH}_4^+$  en un volumen de 88,5 mL. El equilibrio del amonio en agua es:



Como  $C = 0,126 \text{ M}$ ,  $x = 8,39 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Esto supone un pH de 5,07, que está en el límite superior del intervalo de viraje del indicador elegido, el rojo congo.

## Problemas de Selectividad

1. Para calcular la alcalinidad de un agua residual de una industria de sosa cáustica (NaOH), se tomaron 50 mL de ella y se gastaron 20 mL de HCl 0,1 M.

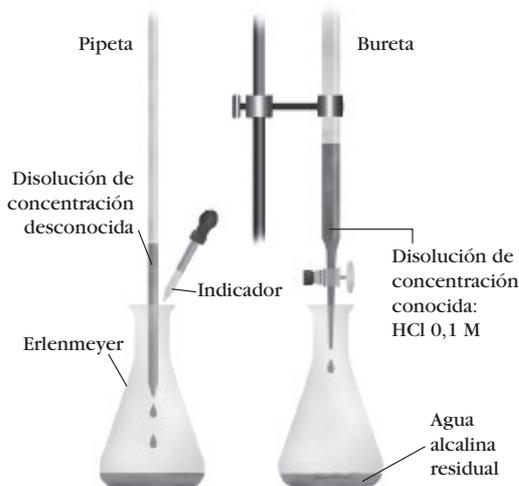
a) Dibuja el montaje experimental para llevar a cabo esta volumetría, indicando en dicho dibujo las sustancias y los materiales utilizados.

b) En el laboratorio se dispone de fenolftaleína (intervalo de viraje 8,3–10) y anaranjado de metilo (intervalo de viraje 3,1–4,4). Señala justificadamente si los dos indicadores serían válidos para señalar el punto final de la volumetría y escribe la reacción química que tiene lugar.

c) Calcula la concentración molar de sosa cáustica en el agua y cuál sería su pH.

*Propuesto en Asturias, en 2006*

a) El montaje experimental para llevar a cabo una volumetría queda reflejado en la figura inferior. El viraje del indicador nos señala el punto de equivalencia; es decir, cuando se ha consumido todo el NaOH del agua alcalina residual que hay en el matraz erlenmeyer.



b) La reacción química que tiene lugar es:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . En el punto de equivalencia tenemos una sal de ácido fuerte y base fuerte disuelta en agua. Al no experimentar reacción de hidrólisis, el pH de la disolución será 7 (a 25 °C).

Por tanto, no deberíamos utilizar anaranjado de metilo, ya que dicho indicador cambia de color en un intervalo de pH ácido (habríamos sobrepasado el punto de equivalencia). Es claramente preferible utilizar la fenolftaleína, aunque vira de color un poco antes de alcanzar el punto de equivalencia.

NOTA. En el trabajo corriente de laboratorio serían aceptables ambos indicadores, ya que una sola gota de la disolución valorante, aproximadamente 0,05 mL, o a lo sumo dos, mueven el valor del pH desde 7 a los respectivos intervalos de viraje.

c) La ecuación química escrita en el apartado anterior nos indica que ambas sustancias reaccionan mol a mol. El número de moles de HCl que se han consumido vale:

$$20 \text{ mL de HCl} \times \frac{0,1 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 0,002 \text{ mol de HCl}$$

Por tanto, en los 50 mL, 0,05 L, de agua residual habrá 0,002 mol de NaOH y la concentración molar de esta sustancia será:

$$[\text{NaOH}] = \frac{0,002 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 0,04 \text{ mol/L}$$

Como el NaOH es una base fuerte, esto es, totalmente disociada en sus iones, será  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ M}$ .

Teniendo en cuenta la expresión del pOH y sustituyendo datos:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]; \quad \text{pOH} = -\log 0,04 = 1,4$$

Y como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  (a 25 °C), el pH será:  $\text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6$

## 2. Se tiene una disolución acuosa de ácido acético 0,055 M. Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) El grado de disociación del ácido acético.

c) La molaridad que debiera tener una disolución de HCl para que su pH fuese igual al de la disolución de ácido acético.

**Datos:** Para el ácido acético,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

*Propuesto en Cantabria, en 2007*

a) El ácido acético o etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es un ácido débil frente al agua, esto es, está parcialmente disociado en sus iones. Si llamamos  $x$  al número de mol/L que se disocian, podemos escribir:



$$\text{Concentración inicial:} \quad 0,055 \quad - \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Concen. en equilibrio:} \quad 0,055 - x \quad - \quad x \quad x$$

donde suponemos que la concentración de iones hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que suministra la autoionización del agua es despreciable. Esta aproximación es válida salvo para ácidos (o bases) muy débiles y/o disoluciones muy diluidas.

Escribiendo la expresión de la constante de equilibrio o de acidez,  $K_a$ , y sustituyendo datos, nos queda:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} ;$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,055 - x} = \frac{x^2}{0,055}$$

donde hemos supuesto que lo que se disocia de ácido es despreciable frente a la concentración inicial. Esta segunda aproximación solo es plenamente válida para ácidos con  $K \leq 10^{-5}$  y cuya concentración no sea muy pequeña.

Resolviendo la ecuación de 2.º grado, la única solución válida es  $x = 10^{-3}$  mol/L (lo que confirma que la aproximación es aceptable).

Puesto que  $x \equiv [\text{H}_3\text{O}^+]$ , al aplicar la definición de pH y sustituir datos numéricos, nos queda:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; \text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$$

b) Teniendo en cuenta el concepto de grado de disociación,  $\alpha$ , planteamos la siguiente proporción:

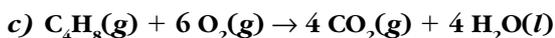
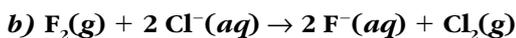
$$\frac{0,055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1} = \frac{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\alpha}; \alpha = 0,018 (1,8\%)$$

c) Puesto que el HCl es un ácido fuerte frente al agua, es decir, totalmente disociado en sus iones, se cumple que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]$ . Por tanto, la molaridad del HCl ha de ser  $10^{-3}$ .

# 10 Reacciones de oxidación-reducción

## Actividades del interior de la unidad

1. En las siguientes reacciones, señala el agente oxidante y el agente reductor:



a) Oxidante:  $\text{Cl}_2$

Reductor: Mg

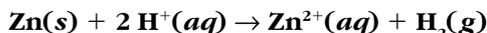
b) Oxidante:  $\text{F}_2$

Reductor:  $\text{Cl}^{-}$

c) Oxidante:  $\text{O}_2$

Reductor:  $\text{C}_4\text{H}_8$

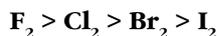
2. Utiliza la siguiente reacción para definir oxidante, reductor, oxidación y reducción:



En la semirreacción de oxidación, el cinc (reductor) se oxida (pierde electrones).

En la semirreacción de reducción, el protón (oxidante) se reduce (gana electrones).

3. Los halógenos,  $\text{X}_2$ , se reducen fácilmente a haluros,  $\text{X}^{-}$ . Sabiendo que su carácter oxidante varía según:



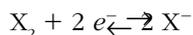
a) Escribe los reductores conjugados correspondientes y ordénalos en orden creciente a su carácter reductor.

b) Escribe para cada uno de ellos el proceso  $\text{Ox} + n e^{-} \rightarrow \text{Red}$ .

El carácter reductor de sus pares conjugados será el inverso:



El proceso de todos ellos será el mismo:



4. Asigna un número de oxidación al cloro en cada una de las siguientes especies químicas:  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{HClO}$ ;  $\text{HClO}_3$ ;  $\text{HClO}_4$ .

Justifica cuál de ellas puede tener el mayor carácter oxidante.

$\text{NaCl}$ : -1

$\text{Cl}_2$ : 0

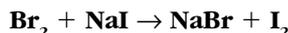
HClO: +1

HClO<sub>3</sub>: +5

HClO<sub>4</sub>: +7

El más oxidante será aquel en el que el cloro tenga mayor número de oxidación: el ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>.

**5. Dada la reacción sin ajustar:**



**Justifica si se trata de un proceso redox, y, en ese caso, indica cuál es el agente oxidante y cuál el reductor.**

El bromo cambia de número de oxidación: desde 0 (Br<sub>2</sub>) hasta -1 (NaBr).

El yodo también cambia su número de oxidación: desde -1 (NaI) hasta 0 (I<sub>2</sub>).

El bromo se reduce (oxidante), y el yodo se oxida (reductor).

Por tanto, sí es una reacción redox.

**6. Señala en cada pareja cuál es la especie más oxidante. Indica, además, el número de electrones que debe tomar para reducirse:**

a) Cr<sup>6+</sup> y Cr<sup>3+</sup>

b) Ag y Ag<sup>+</sup>

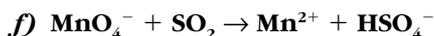
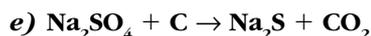
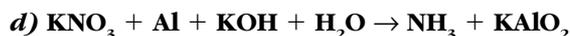
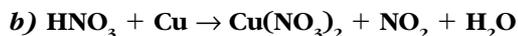
c) Cl<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup>

a) El Cr<sup>6+</sup> es más oxidante. Toma 3 electrones por cada átomo para reducirse.

b) El catión Ag<sup>+</sup> es más oxidante. Toma 1 electrón por cada átomo para reducirse.

c) El Cl<sub>2</sub> es más oxidante. Toma 2 electrones por molécula para reducirse.

**7. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón:**



a) Reducción:  $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

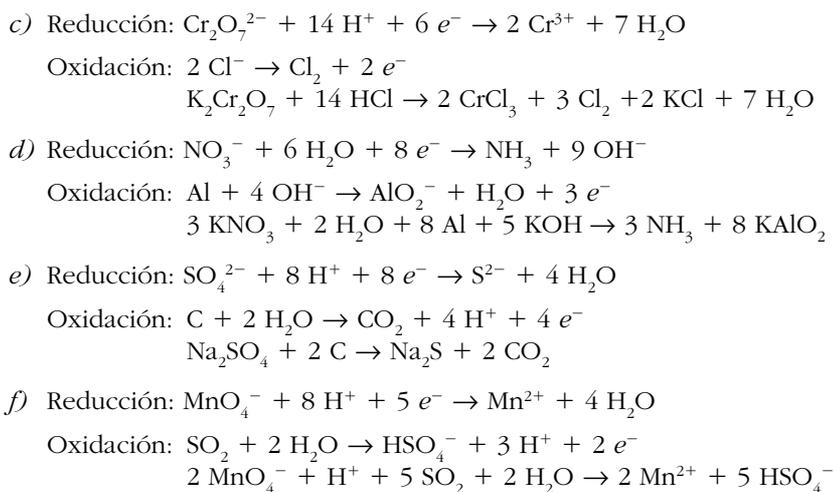
Oxidación:  $\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^-$



b) Reducción:  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$





**8. Calcula la masa equivalente de las siguientes sustancias cuando:**

- a) El ion permanganato se reduce a  $\text{MnO}_2$ .  
 b) El ácido nítrico se reduce a óxido nítrico.  
 c) El yoduro de potasio se oxida a yodo.

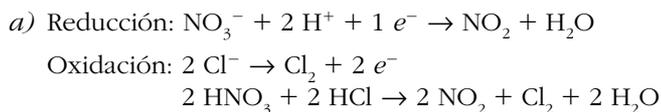
$$a) \text{Eq}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M}{n} = \frac{118,938}{3} = 39,646 \text{ g}$$

$$b) \text{Eq}(\text{HNO}_3) = \frac{M}{n} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g}$$

$$c) \text{Eq}(\text{KI}) = \frac{M}{n} = \frac{166}{1} = 166 \text{ g}$$

**9. El  $\text{Cl}_2$  se puede obtener por la oxidación del HCl con  $\text{HNO}_3$ , produciéndose simultáneamente  $\text{NO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .**

- a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.  
 b) Calcula el volumen de  $\text{Cl}_2$  obtenido, a 17 °C y 720 mmHg, cuando se hacen reaccionar 100 mL de una disolución 1 M de HCl con  $\text{HNO}_3$  en exceso.

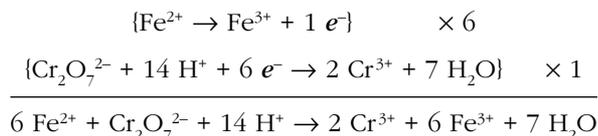


- b) 100 mL de HCl 1 M suponen 0,1 moles de HCl, que darán lugar, según la estequiometría de la reacción, a 0,05 moles de cloro que, en las condiciones descritas de presión y temperatura, ocuparán:

$$\frac{0,05 \times 0,082 \times 290}{\frac{720}{760}} = 1,255 \text{ L}$$

- 10. De una disolución acuosa de sulfato de hierro (II) se toman 50,0 cm<sup>3</sup> y, una vez acidulados con ácido sulfúrico, se valoran con una disolución de dicromato de potasio 0,350 M. Sabiendo que han sido necesarios 32,2 cm<sup>3</sup> de la disolución valorante para alcanzar el punto de equivalencia, calcula la concentración de la disolución de sulfato de hierro (II), expresando el resultado en g/L.**

Procesos redox que tienen lugar en la valoración:



La ecuación iónica nos dice que 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  necesita 6 moles de  $\text{Fe}^{2+}$  para reducirse.

Con los datos del enunciado podemos calcular los moles de valorante ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) gastados:

$$32,2 \text{ mL de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{0,350 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 0,0113 \text{ mol}$$

que habrán oxidado a una cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  seis veces mayor. Es decir:

$$0,0113 \text{ mol} \times 6 = 0,0678 \text{ mol de } \text{Fe}^{2+}$$

Los cuales se encuentran en 50 cm<sup>3</sup> (o 50 mL) de  $\text{FeSO}_4$ . Así pues, la concentración de sulfato de hierro (II) será:

$$[\text{FeSO}_4] = \frac{0,0678 \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,356 \text{ mol/L}$$

O bien, multiplicando por la masa molar del  $\text{FeSO}_4$  (151,91 g/mol):

$$1,356 \text{ mol/L} \times 151,91 \text{ g/mol} = 205,9 \text{ g/L}$$

- 11. Dibuja y nombra todas las partes que componen una pila formada por dos electrodos de Fe y Cu, sabiendo que el Fe actúa como ánodo. Escribe, además, las semirreacciones que tienen lugar si ambos elementos forman iones divalentes.**

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$  es  $-0,44 \text{ V}$ .

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  es  $+0,34 \text{ V}$ .

En el ánodo ocurre la oxidación:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$

En el cátodo, la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

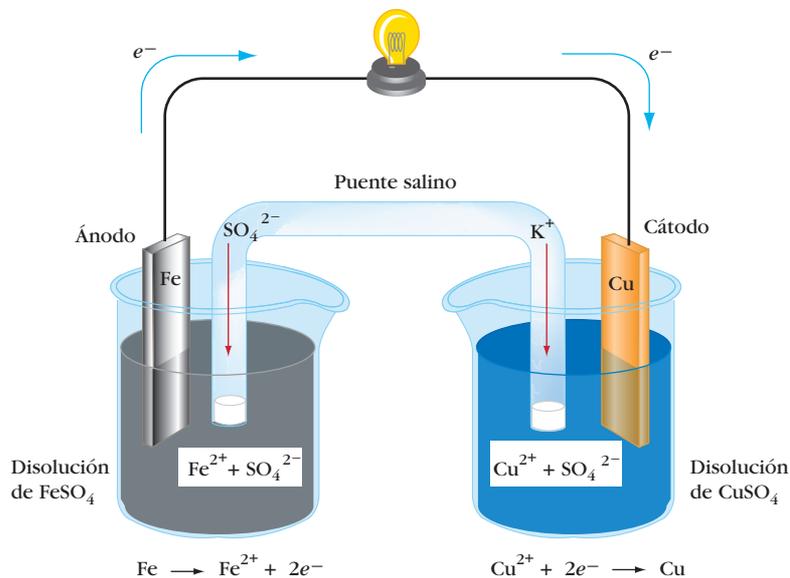
El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución, y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes que haya en el puente salino.

El puente salino, además, sirve para cerrar el circuito eléctrico.

El potencial estándar de la pila será:  $E^\circ = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$

La representación de la pila es:  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$



**12. Se construye una celda con electrodos de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  unidos mediante un puente salino de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Indica:**

- a) Las reacciones parciales en los electrodos.**
- b) La polaridad de los electrodos y el sentido en el que se desplazan los electrones.**
- c) Cuál será el ánodo y cuál el cátodo.**
- d) La misión del puente salino.**
- e) La reacción global de la celda así como su *fem*.**

Las semirreacciones son:

En el ánodo, polo negativo, la oxidación:  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$

En el cátodo, polo positivo, la reducción:  $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$

La reacción global es:  $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}$

El potencial estándar de la pila es:  $E^\circ = 0,25 + 0,80 = 1,05 \text{ V}$

En el ánodo, como resultado de la oxidación del níquel, se liberan cationes níquel (II) a la disolución. El exceso de carga positiva que esto supone es compensado por los aniones del puente salino. Los electrones liberados en la oxidación avanzan por el circuito hacia el otro electrodo, el cátodo, donde los cationes plata aceptan esos electrones para reducirse a plata metálica. El defecto de carga positiva en la disolución de ese lado de la pila es compensado por los cationes del puente salino. Este sirve, además, para cerrar el circuito eléctrico.

- 13. En cierto experimento con una celda formada por electrodos de Zn y de H<sub>2</sub>, se encontró que el valor del potencial era de 0,54 V (a 25 °C). Si [Zn<sup>2+</sup>] = 1,0 M y p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,0 atm, calcula [H<sup>+</sup>]. La reacción global de la celda es:**



$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q, \text{ donde } Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Sustituyendo datos, queda:

$$0,54 \text{ V} = 0,76 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{x^2} \text{ siendo } x = [\text{H}^+]$$

Despejamos  $x$ :

$$0,54 \text{ V} - 0,76 \text{ V} = \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{x^2}$$

$$\frac{-0,22 \times 2}{0,0592} = \log \frac{1}{x^2} \Rightarrow x = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

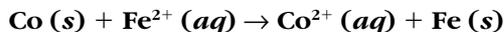
- 14. En dos vasos que contienen disolución acuosa de NiCl<sub>2</sub> se introduce una cucharilla de Zn, en el primero, y otra de Cu, en el segundo. ¿Ocurrirá alguna reacción? Escribe las ecuaciones correspondientes.**

La reacción posible supone la oxidación del metal por parte de los cationes níquel (II), que se reduce según la semirreacción:  $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$ . El potencial de esta reducción es  $E^\circ = -0,25 \text{ V}$ .

En el caso del cinc, la oxidación es:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ . El potencial de oxidación es  $+0,76 \text{ V}$ , y la reacción global da un potencial positivo, luego la reacción sí ocurre.

En el caso del cobre, la oxidación es:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$ , con un potencial de oxidación de  $-0,34 \text{ V}$ . La reacción no ocurre.

- 15. Predice si la siguiente reacción, donde las concentraciones de todos los iones son 1 M, tendrá lugar espontáneamente:**



**¿Y si ahora las concentraciones son [Co<sup>2+</sup>] = 0,15 M; [Fe<sup>2+</sup>] = 0,68 M?**

**Consulta los datos de potenciales de reducción estándar en el apéndice del libro.**

La oxidación del cobalto a cobalto (II) tiene un potencial de  $+0,28 \text{ V}$ .

La reducción del hierro (II) a hierro metálico tiene un potencial de  $-0,44 \text{ V}$ .

En condiciones estándar, la reacción no es espontánea, pues el potencial resultante es de  $-0,16 \text{ V}$ .

En las condiciones del enunciado, hay que utilizar la fórmula de Nernst:

$$E = -0,16 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,15}{0,68} = -0,14 \text{ V}$$

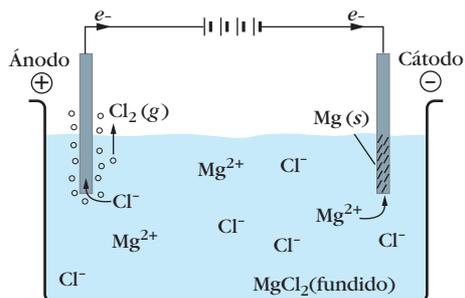
Tampoco ocurre en estas condiciones.

- 16. Se lleva a cabo la electrólisis del cloruro de magnesio fundido. Escribe las reacciones que tienen lugar y dibuja un esquema completo de la cuba electro-lítica.**

Las reacciones que se dan en la celda electro-lítica son:

En el cátodo (electrodo negativo) se da la reducción:  $\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg}$

En el ánodo (electrodo positivo) se da la oxidación:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$



- 17. En la electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  se produce  $\text{Cl}_2$  gaseoso y  $\text{Cu}$  metálico. Escribe los procesos que ocurren en el ánodo y en el cátodo, indicando la diferencia de potencial mínima necesaria para producir la electrólisis de dicha sal.**

Al pasar la corriente por el sistema, ocurren los siguientes procesos:

En el ánodo, polo positivo, ocurre la oxidación:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$ ,  $E^\circ = -1,36 \text{ V}$

En el cátodo, polo negativo, ocurre la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ ,  $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

La diferencia de potencial mínima para la electrólisis es de 1,02 V.

- 18. Una corriente de 10 A está circulando durante 120 minutos sobre una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CdSO}_4$ . Sabiendo que después de dicho tiempo el cátodo pesa 35,44 g más, calcula la masa de cinc que había en la disolución.**

La cantidad de carga,  $q$ , que ha circulado vale:

$$q = I \cdot t ; q = 10 \text{ A} \times (120 \text{ min} \times 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1}) = 72000 \text{ C}$$

En la disolución tenemos dos cationes que van a experimentar el proceso de reducción, son los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Las reacciones que tienen lugar en el citado electrodo son:

Reducción (cátodo  $\ominus$ ):  $\text{Zn}^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Zn} (s)$

Reducción (cátodo  $\ominus$ ):  $\text{Cd}^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Cd} (s)$

Estas ecuaciones nos indican que cada mol de  $\text{Zn}^{2+}$  o de  $\text{Cd}^{2+}$  necesita 2 mol de  $e^-$ , es decir:

$$2 \text{ mol} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol}} = 193000 \text{ C}$$

Por tanto, los 72 000 C de carga que han pasado podrán reducir:

$$72\,000 \times \frac{1 \text{ mol}}{193\,000} = 0,373 \text{ mol}$$

Si llamamos  $x$  a la masa de Zn en gramos que había en la disolución, de Cd habrá  $35,44 - x$ . Por otro lado, la suma del número de moles de  $\text{Zn}^{2+}$  y de  $\text{Cd}^{2+}$  que se han reducido será 0,373; es decir:

$$n.^{\circ} \text{ moles } \text{Zn}^{2+} + n.^{\circ} \text{ moles } \text{Cd}^{2+} = 0,373$$

que, teniendo en cuenta las masas molares de Zn y Cd, 65,38 g/mol y 112,41 g/mol, respectivamente, nos permiten escribir la anterior ecuación de la forma siguiente:

$$\frac{x \text{ g Zn}}{65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{(35,44 - x) \text{ g Cd}}{112,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,373 \text{ mol}$$

De donde obtenemos que:  $x = 9,02$  g de Zn.

### 19. A la vista de los potenciales de reducción de $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ , justifica la mayor resistencia a la corrosión del hierro galvanizado.

El hierro galvanizado es hierro recubierto con una capa de Zn. Al analizar los potenciales estándar de reducción vemos que:

El potencial estándar de la reacción de oxidación del hierro a hierro (II) es positivo; por tanto, la reacción es espontánea.

El potencial estándar de la reacción de oxidación del cinc es negativo; por lo que la reacción no es espontánea.

Al recubrir el hierro con el cinc se evita la oxidación espontánea de este, dotándolo de resistencia frente a la corrosión.

### 20. Busca en la bibliografía adecuada qué es la pasivación de los metales y cuál es su aplicación.

La pasivación se refiere a la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. En muchos casos, la formación de esta película pasivante es espontánea cuando el metal entra en contacto con el agente externo. Un ejemplo clásico es el aluminio.

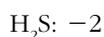
Cuando una superficie de este metal entra en contacto con el aire ambiental, la parte más externa del objeto se oxida espontáneamente para formar una capa transparente e impermeable de alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de tipo cerámico, muy congruente y adherente. Por esta razón, aunque el aluminio es termodinámicamente muy reactivo, la capa pasivante lo protege de manera muy efectiva en contra de la corrosión a condiciones ordinarias.

Otro caso típico es el acero inoxidable. Como resultado de sus contenidos de cromo, esta aleación forma naturalmente una capa de óxido de algunos angstrom de espesor y de esta forma queda protegido contra muchos agentes corrosivos, encontrando amplio uso en la industria y la vida diaria.

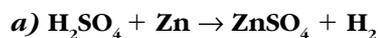
[Fuente: Wikipedia]

## Actividades del final de la unidad

1. Determina los estados de oxidación del azufre en las siguientes sustancias:  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{S}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e indica cuál es la más oxidante.



2. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo, identifica la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora.

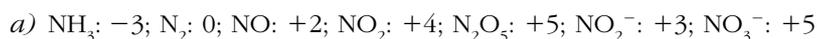
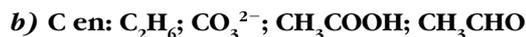


a) Sí es una reacción redox. El oxidante es el ácido sulfúrico, y el reductor, el cinc.

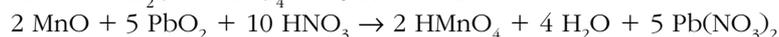
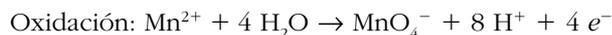
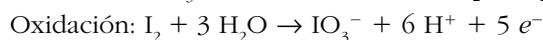
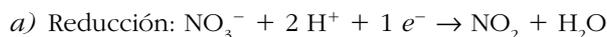
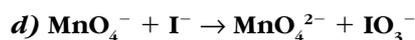
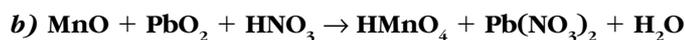
b) No es una reacción redox, porque ningún elemento cambia su número de oxidación.

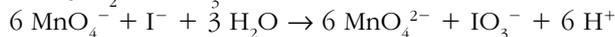
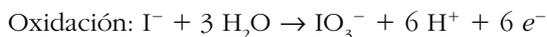
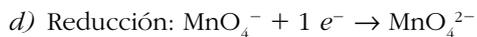
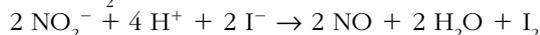
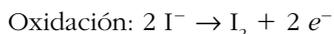
c) Sí es un proceso redox. El oxidante es el flúor, y el reductor, el sodio.

3. Asigna el número de oxidación con el que actúa el N o el C en cada especie química:

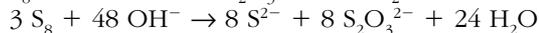
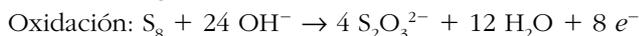
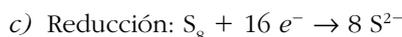
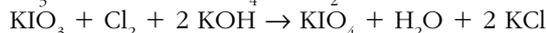
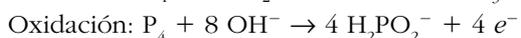
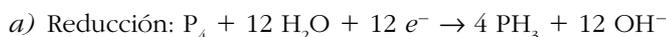
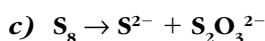


4. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio ácido:



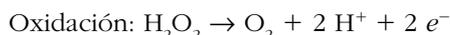


### 5. Ajusta las siguientes reacciones redox en medio básico:



### 6. En medio ácido sulfúrico, el ion permanganato oxida al peróxido de hidrógeno y se reduce a ion manganeso (II). Calcula las masas equivalentes de ambos reactivos.

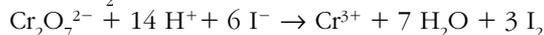
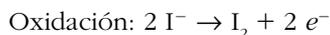
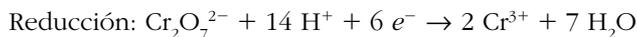
Las semirreacciones redox son:



La masa equivalente de cada reactivo es igual a su masa molecular dividida por el número de electrones transferidos:

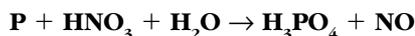
$$Eq \text{ de } \text{MnO}_4^- = \frac{54,938}{3} = 18,313 \text{ g} \quad ; \quad Eq \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{34}{2} = 17 \text{ g}$$

### 7. El dicromato de potasio, en medio ácido, oxida a los iones yoduro a yodo, reduciéndose a sal de cromo (III). A partir de la ecuación iónica ajustada, calcula la masa de yodo obtenida a partir de la reacción de 100 mL de dicromato de potasio 0,1 M con la cantidad suficiente de yoduro de potasio.

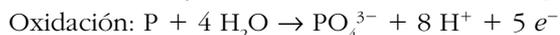


100 mL de dicromato 0,1 M contienen 0,01 moles de dicromato, que reaccionarán produciendo 0,03 moles de yodo, es decir,  $0,03 \times 126,9 = 3,81 \text{ g}$  de yodo.

8. **Calcula la pureza de una muestra de fósforo, sabiendo que se necesitaron 43 mL de HNO<sub>3</sub> 1,5 M para oxidar 1,5 g de dicha muestra, según la reacción:**



La reacción no está ajustada. Vamos a hacerla:



43 mL de disolución de ácido nítrico 1,5 M contienen 0,0645 moles de ácido nítrico, que reaccionan con 3/5 de esa cantidad, es decir, con 0,0387 moles de fósforo.

0,0387 moles de fósforo pesan  $0,0387 \times 30,97 \text{ g} = 1,199 \text{ g}$  de fósforo.

Por tanto, la pureza de la muestra será de  $\% = \frac{1,199}{1,5} \times 100 = 79,9 \%$

9. **Dada la celda:**



a) **Indica el electrodo que actúa como ánodo, el que actúa como cátodo, así como el sentido en el que circulan los electrones.**

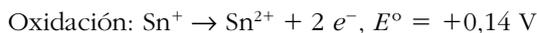
b) **Escribe las dos semirreacciones que tienen lugar y calcula el potencial estándar de la celda formada.**

a) El ánodo, electrodo donde ocurre la oxidación, es el par Sn|Sn<sup>2+</sup>.

El cátodo, donde ocurre la reducción, es el par Ag<sup>+</sup>|Ag.

Los electrones circulan por el circuito desde el ánodo hasta el cátodo.

b) Las dos semirreacciones son:



El potencial estándar de la pila es:  $E^\circ = +0,94 \text{ V}$

10. **Se construye una pila sumergiendo una varilla de Fe en una disolución 1 M de iones Fe<sup>2+</sup>, y una varilla de Cu en una disolución 1 M de iones Cu<sup>2+</sup>. Las dos semiceldas se separan mediante un puente salino que contiene KCl.**

a) **Escribe las semirreacciones que tienen lugar, indicando qué electrodo actúa como ánodo, cuál como cátodo, y la función que tiene el puente salino.**

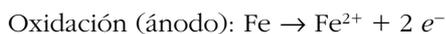
b) **Calcula el potencial de la pila formada.**

c) **Escribe cómo representarías esta pila.**

a) El potencial estándar de reducción del par Fe<sup>2+</sup>|Fe es  $-0,44 \text{ V}$ .

El potencial estándar de reducción del par Cu<sup>2+</sup>|Cu es  $+0,34 \text{ V}$ .

Por tanto, la reacción espontánea será la de oxidación del hierro y la reducción del Cu<sup>2+</sup>:



Reducción (cátodo):  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}$

El hierro metálico del ánodo se oxida, aportando cationes hierro (II) a la disolución, y electrones, que circulan por el circuito hacia el cátodo. Los aniones cloruro del puente salino compensan el exceso de carga positiva que aparece en la disolución.

En el cátodo, los electrones que provienen del ánodo más los cationes cobre (II) se reducen, depositándose cobre metálico en él. El defecto de carga positiva que se produce es compensado por los cationes potasio del puente salino.

El puente salino sirve, por tanto, para compensar cargas y cerrar el circuito eléctrico.

b) El potencial estándar de la pila será:

$$E^{\circ} = -(-0,44) + 0,34 = 0,78 \text{ V}$$

c) La representación de la pila es:  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

**11. ¿Cuáles son las reacciones iónicas y el potencial estándar de la celda compuesta por los pares  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ?**

La reacción espontánea es la siguiente:

Oxidación:  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 e^{-}$

Reducción:  $\text{Fe}^{3+} + 1 e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

El potencial estándar de la pila es:  $E^{\circ} = -(-0,40) + 0,77 = 1,17 \text{ V}$

**12. A la vista de los datos de potencial de la tabla que se muestra en el Apéndice del libro, justifica la validez de las siguientes afirmaciones:**

a) El Cu reduce al ion  $\text{Ag}^{+}$ .

b) El polo negativo de una pila formada por ambos electrodos sería el electrodo de Ag.

c) De todas las especies presentes, el ion  $\text{Ag}^{+}$  es el oxidante más fuerte.

a) Verdadero. El cobre está por encima de la plata en la tabla:

$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ . La reacción espontánea será la oxidación del cobre y la reducción del catión plata.

b) Falso. El polo negativo (ánodo) es donde ocurre la oxidación: estaría el cobre.

c) Verdadero. El potencial de reducción más alto (y, por tanto, la mayor capacidad oxidante) corresponde al par  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$ .

**13. Dados los potenciales estándar de reducción de las semiceldas  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Li}^{+}/\text{Li}$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  y  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Indica:**

a) Cuál (o cuáles) de estos metales se oxidarán más fácilmente que el Fe.

b) Qué dos electrodos de los señalados formarán la pila de mayor *fem*, señalando el que actuaría como cátodo.

Los potenciales mencionados son:

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,61 \text{ V}$$

a) Los metales que se oxidan con más facilidad que el hierro son los que tienen un  $E^\circ$  menor que el del hierro, es decir, magnesio, litio y aluminio.

b) La pila de mayor *fem* será la formada por el litio (ánodo), que se oxida, y el cerio (IV) (cátodo), que se reduce. El potencial de esta pila será:

$$E^\circ = -(-3,05) + 1,61 = 4,66 \text{ V}$$

**14. Halla el potencial de reducción de un electrodo de Zn (s) en una disolución 0,1 M de  $\text{ZnSO}_4$  (aq).**

El potencial, en esas condiciones, se calcula de la siguiente forma:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,1}{1} = -0,7304 \text{ V}$$

**15. Predice cuáles de las siguientes reacciones en disolución acuosa ocurrirán espontáneamente:**



a) El potencial de esa pila sería  $E^\circ = -2,87 + 0,40 = -2,47$ . No es espontánea.

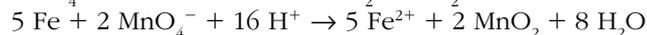
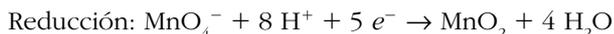
b) El potencial de esa pila sería  $E^\circ = 0,34 + 0,44 = 0,78$ . Sí es espontánea.

**16. Deduce razonadamente y escribiendo la reacción ajustada si:**

a) El hierro en su estado elemental puede ser oxidado a hierro (II) con iones  $\text{MnO}_4^-$ .

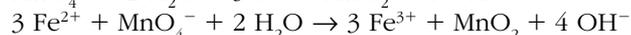
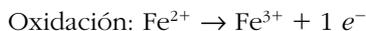
b) Si el  $\text{Fe}^{2+}$  puede ser oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  con iones  $\text{MnO}_4^-$  en medio básico.

a) Las semirreacciones son:



El potencial de esta pila es  $E^\circ = 0,44 + 1,51 = 1,95 \text{ V}$ . Es una reacción espontánea.

b) En este caso, las semirreacciones serían:



El potencial de esta pila sería  $E^\circ = -0,77 + 0,59 = -0,18$ . No sería espontánea.

**17. Justifica por qué:**

**a) Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$  no pueden coexistir en la misma disolución.**

**b) No se debe introducir una cucharilla de cobre en una disolución de nitrato de plata.**

a) Los potenciales estándar de reducción del hierro (III) y del estaño (IV) son, respectivamente, +0,77 y +0,13. Por tanto, el potencial estándar de una pila en la que el hierro (III) se reduce y el estaño (II) se oxida es de  $0,77 - 0,13 = 0,64$  V. Se produciría espontáneamente la reacción: no pueden coexistir.

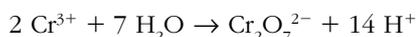
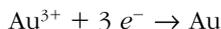
b) Los potenciales estándar de reducción del cobre y de la plata son, respectivamente, +0,34 y +0,80. Por tanto, se produciría espontáneamente la oxidación del cobre y la reducción del catión plata, con un potencial  $E^\circ = -0,34 + 0,80 = 0,46$  V.

**18. Se mezclan en un vaso, A, volúmenes iguales de una disolución que contiene iones  $\text{Au}^{3+}$  y otra que contiene iones  $\text{Cr}^{3+}$ . En otro vaso, B, se mezclan volúmenes iguales de una disolución que contiene  $\text{Au}^{3+}$  y otra que contiene  $\text{Ag}^+$ . Razona si en alguno de los dos vasos se producirá reacción y, en caso afirmativo, escribe e indica las especies oxidante y reductora.**

a) El potencial estándar de reducción del par  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  es +1,50 V.

El potencial estándar de reducción del par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  es +1,33 V.

La reacción de reducción del catión oro (III) (oxidante) y oxidación del catión cromo (III) (reductor) es espontánea:



b) En el caso B, los dos iones son la forma más oxidada de su especie: es imposible ninguna reacción de oxidación-reducción.

**19. Se desea determinar la composición de una muestra de latón (aleación de Zn y Cu). Para ello, se toman 0,4 g de muestra, que se hacen reaccionar con HCl 0,1 M, necesitándose 40 mL de ácido hasta completar la reacción. Calcula el porcentaje de Zn y Cu en el latón.**

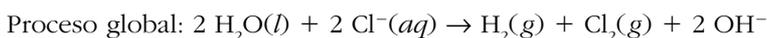
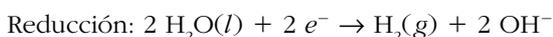
La reacción que se produce es:  $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

Los 40 mL de ácido clorhídrico 0,1 M contienen 0,004 moles. Por tanto, en la muestra había 0,002 moles de cinc, que pesan  $0,002 \times 65,38 \text{ g} = 0,13076 \text{ g}$  de cinc. Esto supone un 32,69% del peso del latón.

La cantidad de cobre será de  $0,4 - 0,13076 \text{ g} = 0,26924 \text{ g}$ , un 67,31%.

**20. ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 720 mmHg y 20 °C, se obtiene en la electrólisis completa de una disolución acuosa 0,1 M de NaCl?**

La electrólisis del cloruro de sodio sucede por dos semirreacciones:



En 1 L de la disolución 0,1 M de NaCl hay 0,1 moles de esta sal. Así, se producirán 0,05 moles de hidrógeno que, en las condiciones descritas, ocuparán un volumen de:

$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,05 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293,15 \text{ K}}{\frac{720}{760} \text{ atm}} = 1,27 \text{ L}$$

**21. ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para depositar en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de AuCl<sub>3</sub>?**

Para depositar 1 mol de oro a partir del catión oro (III), hacen falta 3 faraday.

Para depositar 0,1 moles, harán falta 0,3 F = 28 941 C.

**22. Una corriente de 5,00 A que circula durante 30 minutos, deposita 3,048 g de cinc en el cátodo. Calcula la masa equivalente del cinc.**

$$q = I \cdot t = 5 \text{ A} \times (30 \times 60) \text{ s} = 9000 \text{ C}$$

Para depositar un equivalente, hace falta 1 F = 96 470 C.

Para depositar 3,048 g de cinc, han hecho falta 9000 C.

Por tanto, la masa equivalente del cinc será:

$$\frac{3,048 \text{ g} \times 96\,470 \text{ C}}{9000 \text{ C}} = 32,67 \text{ g}$$

**23. La misma cantidad de electricidad que libera 0,6474 g de plata, deposita en el cátodo de una cuba electrolítica que contiene una sal de oro, 0,3942 g de este metal. Determina el estado de oxidación del oro en dicha sal.**

$$0,6474 \text{ g de plata son } \frac{0,6474 \text{ g}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{0,6474 \text{ g}}{107,8682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Ag.}$$

$$0,3942 \text{ g de oro son } \frac{0,3942 \text{ g}}{M_{\text{Au}}} = \frac{0,3942 \text{ g}}{196,9665 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles de Au.}$$

Como la reacción de la plata es de reducción del catión Ag<sup>+</sup> a plata metálica, Ag, si esa electricidad ha servido para transformar un número de moles de oro 1/3 menor, es que el estado de oxidación del oro era +3.

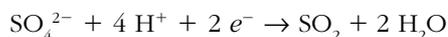
**24. Se conectan en serie dos cubas electrolíticas que contienen CuSO<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente, por las que ha circulado una corriente de 0,5 A durante 1,5 horas.**

**a) Escribe las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubas.**

**b) Calcula la masa de producto que se ha depositado en dicho electrodo.**

a) En el cátodo de la primera cuba ocurre la reducción del cobre: Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> → Cu

En el cátodo de la segunda cuba ocurre la reducción del sulfato:



b) La cantidad de electricidad generada es:

$$0,5 \text{ A} \times (1,5 \times 3600) \text{ s} = 2700 \text{ C}$$

Por tanto, se depositan  $\frac{2700 \text{ C} \times 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96470 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,889 \text{ g}$  de Cu en la primera

cuba, y  $\frac{2700 \text{ C} \times 64,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96470 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,889 \text{ g}$  de  $\text{SO}_2$  en la segunda cuba.

- 25. Se desea platear electrolíticamente una superficie metálica de 10 cm<sup>2</sup> hasta alcanzar un recubrimiento de 0,74 mm de espesor. Para ello, se dispone de una corriente de 0,75 A. Calcula el tiempo que ha de estar circulando la corriente.**

La densidad de la plata es 10,5 g/cm<sup>3</sup>.

El volumen que se quiere platear es  $V = 10 \text{ cm}^2 \times 0,074 \text{ cm} = 0,74 \text{ cm}^3$ , lo que supone  $0,74 \times 10,5 = 7,77 \text{ g}$  de plata; es decir,  $\frac{7,77 \text{ g}}{107,91 \text{ g/mol}} = 7,2 \times 10^{-2}$  moles.

Para depositar un mol, hacen falta 96470 C, luego para depositar  $7,2 \times 10^{-2}$  moles, hacen falta (0,75 A · x segundos) C.

Por tanto,  $x = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 96470 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,75 \text{ A}} = 9287,04$  segundos o 2,57 horas.

- 26. Para platear una pulsera colocada como cátodo, se hace pasar durante 1 hora una corriente de 0,6 A a través de un litro de una disolución acuosa 1,0 M de nitrato de plata. Calcula:**

**a) La masa de plata depositada en la pulsera.**

**b) La concentración de ion  $\text{Ag}^+$  que quedará al final en la disolución.**

a) La cantidad de electricidad que circula es:  $q = I \cdot t = 0,6 \times 3600 = 2160 \text{ C}$ .

La masa de plata depositada será:

$$\frac{2160 \text{ C} \times 107,8692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{96470 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,4152 \text{ g de Ag}$$

b) Si hemos perdido  $\frac{2,4152 \text{ g Ag}}{107,8682 \text{ g/mol}} = 2,239 \cdot 10^{-2}$  moles de Ag, y la disolución tenía 1 mol, queda una disolución de concentración 0,9776 M, ya que:

$$\frac{1 - 2,239 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,9776 \text{ mol/L}$$

## Problemas de Selectividad

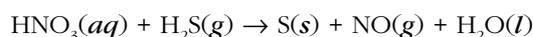
1. Una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  reacciona con  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  para formar  $\text{S}(\text{s})$  y  $\text{NO}(\text{g})$ .

a) Ajusta la reacción molecular aplicando el método del ion-electrón.

b) Calcula el volumen de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , medido a  $60^\circ\text{C}$  y  $760\text{ Torr (mmHg)}$  para que reaccione con  $500\text{ mL}$  de disolución acuosa de ácido nítrico cuatro molar.

*Propuesto en Cantabria, en 2006*

La reacción sin ajustar es:



a) De la ecuación observamos que el N pasa de  $n.o. = +5$  (V), en el  $\text{HNO}_3$ , a  $n.o. = +2$  (II), en el NO. Como disminuye (reduce) su  $n.o.$ , la especie oxidante, es decir, la especie que experimenta el proceso de reducción, será el ácido nítrico (en realidad el ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$ ). Para disminuir su  $n.o.$  en tres unidades, debe tomar tres electrones de la especie reductora.

NOTA: Recuerda que el  $\text{HNO}_3$  es un ácido fuerte, por lo que en disolución acuosa está totalmente disociado en sus iones.

Por otro lado, el azufre pasa de tener  $n.o. = -2$  (-II), en el  $\text{H}_2\text{S}$ , a  $n.o. = 0$  en el S. Este elemento químico aumenta el valor de su número de oxidación; luego se oxida. Es decir, la especie reductora, que es la que experimenta la oxidación, será el  $\text{H}_2\text{S}$ . Para aumentar el S su  $n.o.$  en dos unidades, debe ceder dos electrones a la especie oxidante.

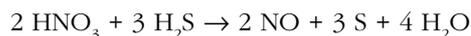
Las semirreacciones que se producen son:

Semirreacción de reducción:  $\{\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}\} \times 2$

Semirreacción de oxidación:  $\{\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-\} \times 3$

Reacción iónica:  $2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

donde hemos multiplicado por dos la primera semirreacción y por tres la segunda, para igualar el número de electrones. Además, hemos simplificado los  $\text{H}^+$ , ya que aparecen en los dos miembros. Para obtener la reacción molecular, asignamos los  $2\text{H}^+$  a la especie ácida que los suministra, que es el  $\text{HNO}_3$ , con lo que nos queda:



b) En  $500\text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$   $4\text{ M}$  hay  $2\text{ mol}$  de ácido nítrico (en  $1\text{ L}$ , es decir,  $1000\text{ mL}$ , hay  $4\text{ mol}$ ; luego en  $500\text{ mL}$ , la mitad, habrá la mitad de moles).

Según la estequiometría de la reacción,  $2\text{ mol}$  de  $\text{HNO}_3$  necesitan  $3\text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  que, suponiendo que se comporta como un gas ideal,  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , ocuparán un volumen de:

$$1\text{ atm} \times V = 3\text{ mol} \times 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (60 + 273)\text{ K}$$

de donde:  $V = 81,9\text{ L}$  de  $\text{H}_2\text{S}$

**2. Calcula la cantidad de níquel depositado (a partir de una disolución de Ni<sup>2+</sup>) en el cátodo de una celda electrolítica cuando se hace pasar una corriente de 0,246 A durante un tiempo de 3 640 s.**

**Datos:** 1 F = 96 500 C · mol<sup>-1</sup>; masa atómica relativa del Ni = 58,7.

*Propuesto en Castilla-La Mancha, en 2007*

El proceso de reducción del Ni<sup>2+</sup>, que tiene lugar en el cátodo, viene descrito por la ecuación:



que nos indica que por cada mol de Ni que se deposite en el cátodo son necesarios 2 mol de e<sup>-</sup>. La cantidad de carga que ha pasado por el citado electrodo vale:

$$q = I \cdot t; \quad q = 0,246 \text{ A} \times 3640 \text{ s} = 895,4 \text{ C}$$

Y, teniendo en cuenta la masa molar del Ni, 58,7 g/mol, y el significado de la constante de Faraday (la carga eléctrica que transporta 1 mol de e<sup>-</sup>, 1 F = 96 500 C), podemos escribir:

$$\frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol de } e^{-}} = \frac{58,7 \text{ g de Ni}}{2 \times 96\,500 \text{ C}} = \frac{x}{895,4 \text{ C}}; \quad x = 0,272 \text{ g de Ni}$$

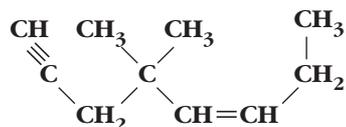
## Actividades del interior de la unidad

### 1. Expón brevemente por qué son tan numerosos los compuestos de C.

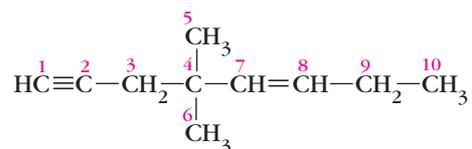
Por tres motivos principalmente:

- 1.º: Posibilidad del átomo de C de formar cadenas carbonadas.
- 2.º: Posibilidad del átomo de C de unirse consigo mismo mediante enlaces sencillos, dobles y/o triples.
- 3.º: Fenómeno de isomería.

### 2. Dado el compuesto siguiente, identifica el tipo de hibridación que utiliza cada átomo de C, así como cuáles de ellos son carbonos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios:



Numerando los átomos de C de la cadena:



Presentan:

Hibridación  $sp$ : C1 y C2.

Hibridación  $sp^2$ : C7 y C8.

Hibridación  $sp^3$ : El resto de los átomos de C.

Son:

Carbonos primarios: C1, C5, C6 y C10.

Carbonos secundarios: C2, C3, C7, C8 y C9.

Carbonos terciarios: C4.

NOTA: La numeración de la cadena tiene como objeto, simplemente, «etiquetar» todos los átomos de C.

### 3. ¿A qué es debida la existencia de los isómeros *cis-trans*?

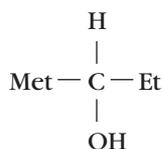
A la presencia de dobles enlaces que origina que los átomos de C (o sustituyentes) se puedan colocar en distintas posiciones.

### 4. ¿Qué es un carbono asimétrico? Pon un ejemplo de un compuesto donde aparezca dicho tipo de carbono.

Aquel que está rodeado por cuatro sustituyentes diferentes.

Ejemplo:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$  (2-butanol).

El C2 está rodeado de:  $\text{CH}_3$  (met), H, OH y  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (et).



NOTA: La representación es plana (incorrecta), pero permite visualizar perfectamente el C asimétrico (o quiral).

### 5. Escribe todos los isómeros posibles del 2-clorobutano, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

2-clorobutano:  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . Su fórmula molecular es  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . Tenemos:

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ : 1-clorobutano

$\text{CH}_2\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ : 1-cloro-2-metilpropano (1-clorometilpropano)

$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ : 2-cloro-2-metilpropano (2-clorometilpropano)

### 6. Formula o nombra, según corresponda:

a) 7-etil-3-metildecano;

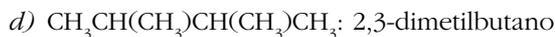
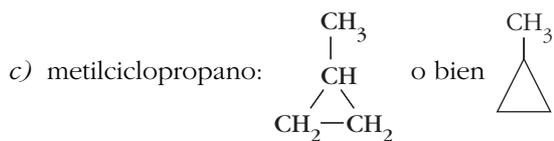
b) ciclobutano;

c) metilciclopropano;

d)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ .

a) 7-etil-3-metildecano:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

b) ciclobutano:  o bien:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$



**7. A la vista de los datos de la tabla 7, ¿qué estado de agregación es previsible que tenga el *n*-decano? ¿Es correcto suponerle un punto de ebullición de 50 °C? Justifica las respuestas.**

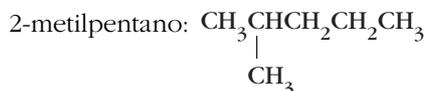
Líquido. No. Si el *n*-hexano tiene p.e. = 69 °C, el *n*-decano, al tener mayor volumen molecular, debe tener un p.e. superior a 69 °C (nunca puede tener 50 °C).

**8. Razona el orden de los puntos de fusión y de ebullición de los siguientes alcanos: *n*-hexano; 2-metilpentano; *n*-decano.**

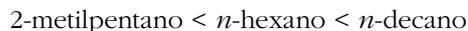
Primero conviene hacer una aclaración con respecto a los puntos de fusión, según el alcano sea ramificado o lineal, ya que los puntos de ebullición varían regularmente con el volumen molecular.

Los puntos de fusión, dentro de un grupo de alcanos isómeros, aumentan con la ramificación.

Por tanto, para:



El orden en cuanto a los puntos de ebullición, escrito de manera creciente, sería:



Para los puntos de fusión, es previsible:

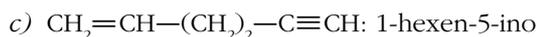
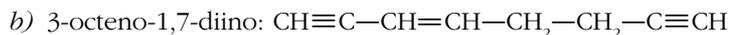
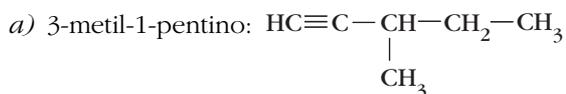


**9. Formula o nombra, según corresponda:**

a) 3-metil-1-pentino;

b) 3-octeno-1,7-diino;

c)  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)-\text{C}\equiv\text{CH}$ .



10. Justifica qué sustancia es previsible que tenga el mayor punto de ebullición, el eteno o el 1-buteno.

Eteno:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; 1-buteno:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Tendrá mayor punto de ebullición el 1-buteno, al tener mayor volumen molecular.

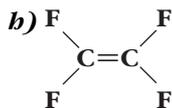
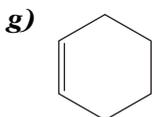
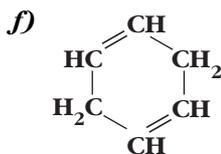
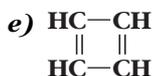
11. Formula o nombra, según corresponda:

a) Ciclobuteno;

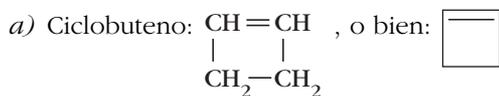
b) 1-metilciclopenteno;

c) 1,2-dicloro-1-buteno;

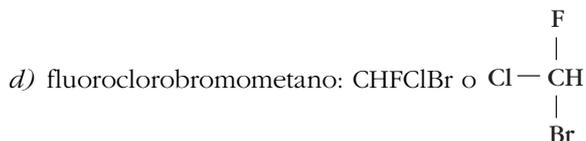
d) fluoroclorobromometano;

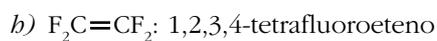
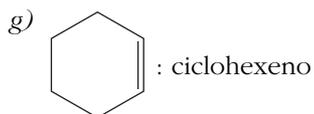
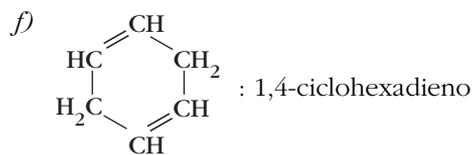
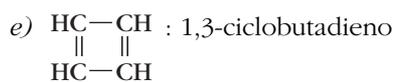


i)  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{F}$



c) 1,2-dicloro-1-buteno:  $\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



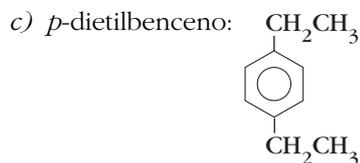
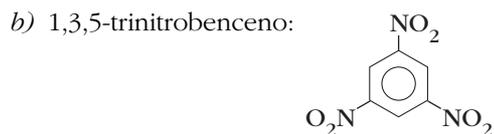
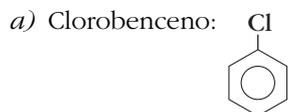
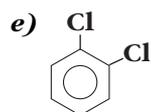
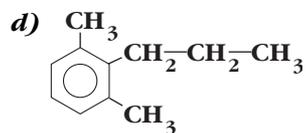


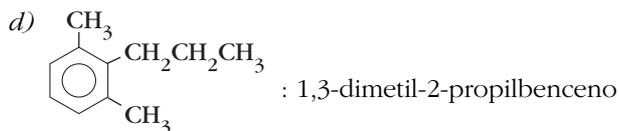
## 12. Formula o nombra, según corresponda:

a) Clorobenceno;

b) 1,3,5-trinitrobenceno;

c) *p*-dietilbenceno;





**13. El acetileno y el benceno tienen la misma fórmula empírica; sin embargo, mientras que el primero es muy reactivo, el segundo no lo es. Explícalo.**

El benceno es un anillo aromático muy estable por los dobles enlaces conjugados, mientras que el acetileno no presenta esta característica. De ahí la mayor reactividad del acetileno y la «poca» del benceno.

**14. Formula o nombra, según corresponda:**

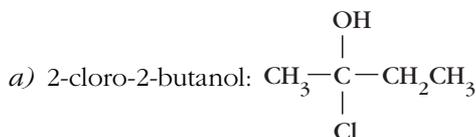
a) 2-cloro-2-butanol;

b) 1,2,3-butanotriol;

c) metoximetano;

d)  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_3$ ;

e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ .



b) 1,2,3-butanotriol:  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

c) metoximetano:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$

d)  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_3$ : 1,2-propanodiol

e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ : etoxipropano (etilpropiléter)\*

\*NOTA: Hay un error en el enunciado del libro del alumno; la fórmula del compuesto 14e) es  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$  sino  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ .

**15. A la vista de la tabla 8, justifica el elevado punto de ebullición del etilenglicol frente a los otros alcoholes.**

La presencia del grupo  $-\text{OH}$  en los extremos de la cadena origina mayores fuerzas intermoleculares, por enlace de hidrógeno, lo que justifica el mayor valor del punto de ebullición.

**16. Formula o nombra, según corresponda:**

a) Metiletilcetona;

b) 4-metilhexanal;

c)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$ ;

d)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ .

- a) Metiletilcetona:  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- b) 4-metil-hexanal:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- c)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$ : 3,3-dimetilbutanona
- d)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ : metilpropenal

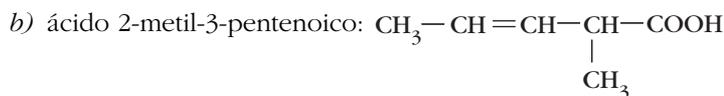
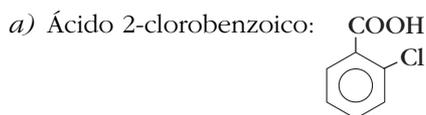
**17. Justifica por qué el butanal tiene mayor punto de ebullición que el metanal (formaldehído) y, sin embargo, es menos soluble en agua que él.**

El butanal es  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ , y el metanal,  $\text{HCHO}$ . Al tener mayor volumen molecular, las fuerzas intermoleculares serán más intensas; de ahí su mayor punto de ebullición.

Sin embargo, en el butanal, al ser mayor la cadena hidrocarbonada, la parte hidrófoba de esta impide una mejor (mayor) solubilidad en agua.

**18. Formula o nombra, según corresponda:**

- a) **Ácido 2-clorobenzoico;**
- b) **ácido 2-metil-3-pentenoico;**
- c) **propanoato de etilo;**
- d)  **$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ;**
- e)  **$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHClCOOH}$ ;**
- f)  **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ .**



- c) propanoato de etilo:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- d)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ : ácido 2,2-dimetil propanoico
- e)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHClCOOH}$ : ácido 2-cloro-3-metilbutanoico
- f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ : propanoato de etilo

**19. Dadas las dos sustancias siguientes, acetato de metilo y ácido propanoico, justifica cuál de ellas tendrá los puntos de fusión y de ebullición más elevados. ¿Cuál de las dos será más soluble en agua? ¿Por qué?**



El ácido propanoico tiene, además de fuerzas intermoleculares de Van der Waals,

enlaces de hidrógeno. Por tanto, presentará mayores puntos de fusión y de ebullición que el acetato de metilo (a pesar de tener la misma masa molecular).

Además, al poder interactuar mejor con las moléculas de agua por dicho enlace, será más soluble.

**20. Formula o nombra, según corresponda:**

a) *n*-propilamina;

b) difenilamina;

c) butanamida;

d) *p*-dinitrobenceno;

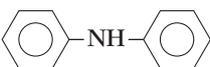
e) propanonitrilo;

f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ ;

g)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ;

b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ .

a) *n*-propilamina:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

b) difenilamina: 

c) butanamida:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$

d) *p*-dinitrobenceno: 

e) propanonitrilo:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$

f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ : *N*-metilpropilamina\*

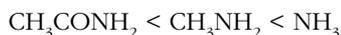
\*NOTA: Hay un error en el libro del alumno; el enunciado del compuesto 20.f) no es  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NCH}_3$  sino  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$ .

g)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ : benzamida

b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ : propanonitrilo

**21. Ordena, según su mayor basicidad en agua, las siguientes sustancias: amoníaco, metilamina y etanamida. Justifica las respuestas.**

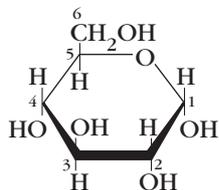
El orden pedido es:



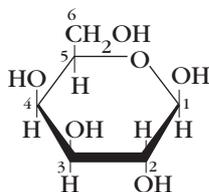
Ya que en ese orden aumenta la localización del par de electrones no enlazantes del átomo de N, responsable de aceptar un  $\text{H}^+$ .

**22. La galactosa es un isómero de la glucosa. Dibuja su estructura sabiendo que los grupos H y OH de los C1 y C4 están invertidos con respecto a la  $\alpha$ -glucosa.**

La  $\alpha$ -glucosa es:

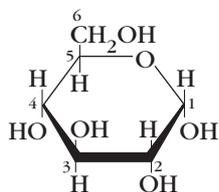


Por tanto, invirtiendo los grupos —OH de los C1 y C4, tendremos la galactosa.

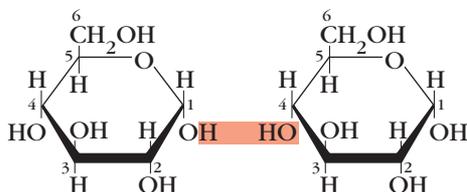


**23. La maltosa es un disacárido formado por la unión de dos  $\alpha$ -glucosas, formándose el enlace glucosídico entre los C1 y C4. Dibuja su estructura.**

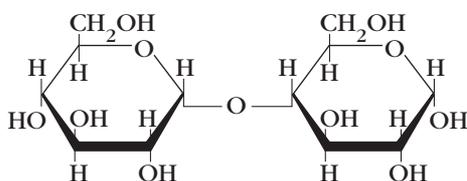
La estructura cíclica de la  $\alpha$ -glucosa es:



Y al unirse dos  $\alpha$ -glucosa entre los C1 y C4, con pérdida de una molécula de agua, tendremos:



que origina la maltosa (forma  $\alpha$ ):



## Actividades del final de la unidad

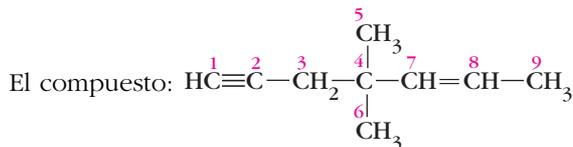
### 1. Explica brevemente qué es: *a)* una serie homóloga; *b)* un grupo alquilo; *c)* un hidrocarburo alicíclico; *d)* un derivado halogenado.

- a) Serie homóloga:* grupo de compuestos con el mismo grupo funcional donde cada término se diferencia del anterior y del posterior en que posee un grupo  $-\text{CH}_2-$  más y menos, respectivamente.
- b) Grupo alquilo:* es un alcano que ha perdido un átomo de H. Por tanto, dispone de una valencia libre para unirse a otro átomo o grupo de átomos.
- c) Hidrocarburo alicíclico:* hidrocarburo cíclico pero no aromático. Por ejemplo, el ciclobuteno.
- d) Derivado halogenado:* compuesto resultado de sustituir un H (o varios) por un halógeno (o varios).

### 2. Dado el compuesto:



Indica qué átomos de carbono son primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios.



queda numerado tal y como se indica solo a efectos de identificar los C.

Carbonos primarios: C1, C5, C6 y C9.

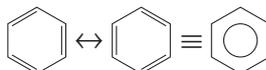
Carbonos secundarios: C2, C3, C7 y C8.

Carbonos terciarios: no hay.

Carbonos cuaternarios: C4.

### 3. La molécula de benceno y la de ciclohexano contienen un anillo de seis átomos de carbono. Sin embargo, la molécula de benceno es plana, mientras que la de ciclohexano no lo es. ¿Por qué?

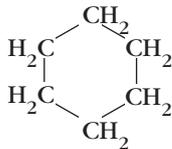
La molécula de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , suele representarse del modo siguiente:



donde cada átomo de C (los seis del anillo) utiliza hibridación  $sp^2$  para unirse (mediante enlaces sigma) a otros dos C y un H.

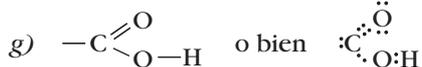
Esta hibridación tiene geometría plana (triangular), por lo que el benceno también lo será.

En el ciclohexano,  $C_6H_{12}$ , la fórmula estructural (desarrollada):



nos indica que ahora cada C utiliza hibridación  $sp^3$ , con disposición tetraédrica (tres dimensiones). Por tanto, el ciclohexano no puede ser plano.

**4. Escribe la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes grupos funcionales: a) doble enlace; b) triple enlace; c) alcohol; d) éter; e) aldehído; f) cetona; g) ácido carboxílico.**



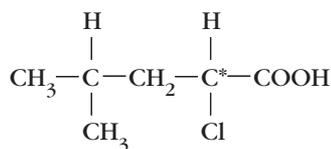
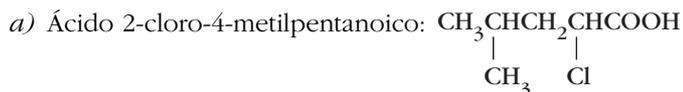
**5. Señala los átomos de carbono asimétricos en los siguientes compuestos:**

a) **Ácido 2-cloro-4-metilpentanoico;**

b) **3-bromo-1,2-diclorobutano;**

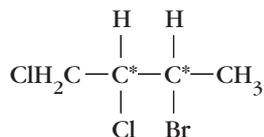
c) **1,2,3,4-tetracloropentano.**

Señalamos el carbono asimétrico colocando un asterisco encima de él.



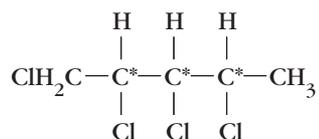
Un carbono asimétrico: C2.

b) 3-bromo-1,2-diclorobutano:  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$



Dos carbonos asimétricos: C2 y C3.

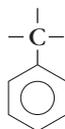
c) 1,2,3,4-tetracloropentano:  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$



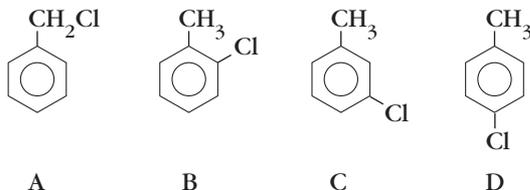
Tres carbonos asimétricos: C2, C3 y C4.

**6. Escribe y nombra todos los isómeros estructurales de fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ , sabiendo que la molécula contiene un anillo bencénico.**

La única posibilidad es:



colocando el átomo de Cl en el anillo o fuera de él. Por tanto, tendremos los siguientes isómeros:



Todos ellos responden a la fórmula  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ . Sus nombres son:

A: clorotolueno

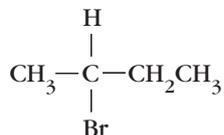
B: 1-cloro-2-metilbenceno

C: 1-cloro-3-metilbenceno

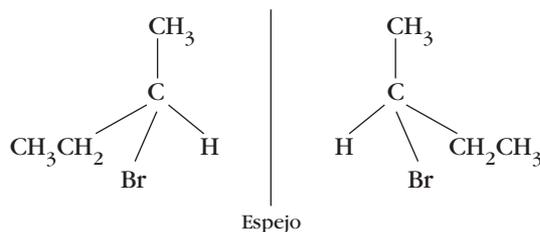
D: 1-cloro-4-metilbenceno

**7. Escribe los enantiómeros del 2-bromobutano.**

El 2-bromobutano responde a la fórmula:  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ , que, desarrollado, muestra un carbono asimétrico; el C2:



Los dos enantiómeros son:

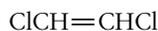


**8. Indica cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería *cis-trans*:**

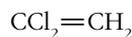
**a) 1,2-dicloroetano; b) 1,2-dicloroeteno; c) 1,1-dicloroeteno**

Es condición necesaria la presencia de un doble enlace. Por tanto, en principio los compuestos *b)* y *c)*.

Al desarrollar las fórmulas, nos encontramos:

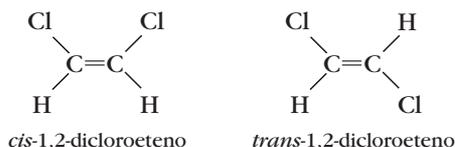


*b)*



*c)*

Pero *c)* no puede presentar isomería *cis-trans* a pesar de tener un doble enlace. Los isómeros de *b)* serían:



*cis*-1,2-dicloroeteno

*trans*-1,2-dicloroeteno

**9. Dadas las siguientes parejas de compuestos, indica el tipo de isomería presente en cada una:**

**a)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  y  $\Delta$ ;**

**b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;**

**c)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .**

**A continuación, nombra todos los compuestos.**

a)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$  y

Isomería de función.

b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Isomería de función.

c)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  y

No son isómeros.

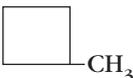
Sus nombres, de izquierda a derecha, en cada apartado, son:

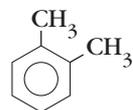
- a) Propeno y ciclopropano.
- b) 1-propanol y metoxietano.
- c) *n*-hexano y dimetilpropano (*neopentano*).

**10. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:**

- a) **4,4-dimetil-2-pentino;**
- b) **metilciclobutano;**
- c) ***o*-dimetilbenceno;**
- d)  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ ;
- e)   $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;
- f) **3-metil-1,3-heptadien-5-ino;**
- g)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;
- b)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

a) 4,4-dimetil-2-pentino:  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$

b) metilciclobutano: 

c) *o*-dimetilbenceno: 

d)  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ : *p*-dimetilbenceno

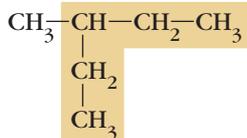
e) : etilciclopropano

f) 3-metil-1,3-heptadien-5-ino:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

g)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ : 3,4-dimetil-1-hexen-5-ino

b)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ : 1-penten-4-ino

**11. Explica el error existente en cada uno de los siguientes compuestos y nómbralos, después, correctamente: a) 2-etilbutano; b) 3-buten-1-ino; c) *cis*-1-buteno; d) 3-metil-2-pentino.**

a) 2-etilbutano: 

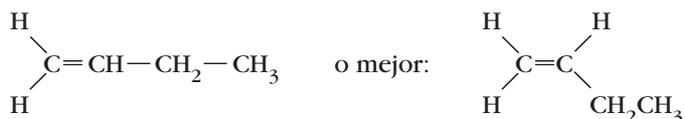
Nombre correcto: 3-metilpentano.



Debe darse preferencia al doble enlace (en igualdad de números localizadores).  
Nombre correcto: 1-buten-3-ino.

c) *cis*-1-buteno: el 1-buteno no puede tener isomería *cis-trans*.

Por tanto, su nombre correcto sería 1-buteno.

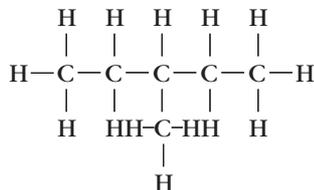


d) 3-metil-2-pentino: el C3 tiene sus cuatro valencias ocupadas, por lo que no puede unirse a ningún otro grupo o átomo. Por tanto, este compuesto no existe.

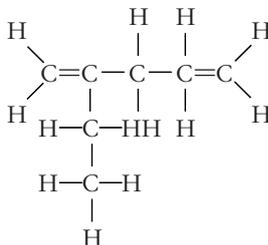
## 12. Escribe, mediante fórmulas expandidas, los siguientes hidrocarburos:

a) 3-metilpentano; b) 2-etil-1,4-pentadieno; c) 3-hexen-1-ino.

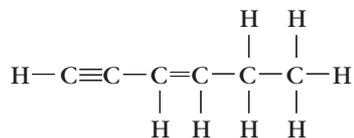
a) 3-metilpentano:



b) 2-etil-1,4-pentadieno:

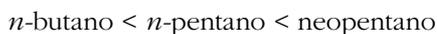


c) 3-hexen-1-ino:



**13. Indica, de menor a mayor, el orden de los puntos de fusión y de ebullición de los hidrocarburos: a) *n*-butano; b) *n*-pentano; c) dimetilpropano (neopentano).**

a) Para los puntos de fusión hay que tener en cuenta que, dentro de un grupo de alcanos isómeros, estos aumentan con el empaquetamiento. Por tanto, el orden pedido será:



b) En cuanto a los puntos de ebullición, estos aumentan con el tamaño molecular. Luego:



**14. La combustión completa de una muestra de 1 g de un hidrocarburo saturado proporcionó 3,080 g de dióxido de carbono. Sabiendo que su masa molecular tiene un valor comprendido entre 90 u y 100 u y que la molécula presenta un carbono asimétrico, ¿de qué hidrocarburo se trata?**

El hidrocarburo, al quemarse completamente, da  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Todo el C del  $\text{CO}_2$  procede del hidrocarburo; por tanto, podremos escribir:

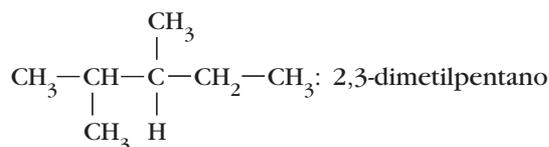
$$\frac{44 \text{ g CO}_2 (1 \text{ mol})}{12 \text{ g C}} = \frac{3,080 \text{ g}}{x} ; x = 0,84 \text{ g C}$$

El resto, hasta 1 gramo, será H:  $1 - 0,84 = 0,16 \text{ g H}$ . Dividiendo entre las respectivas masas molares (de C y H), tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{0,84 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07 \text{ mol C} \\ \frac{0,16 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,16 \text{ mol H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Reduciendo a} \\ \text{números enteros} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol C} \\ 2,29 \text{ mol H} \end{array} \right\} \times 7 \left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ mol C} \\ 16 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

Por tanto, la fórmula empírica será:  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , y su masa,  $7 \times 12 + 16 \times 1 = 100$

Como la masa molecular es de ese orden, el compuesto presentará de fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . Además, ha de tener un C asimétrico, por lo que será:



**15. Una muestra de 9 g de un hidrocarburo gaseoso ocupa un volumen de 3,73 L en condiciones normales de *p* y *T*. Por otro lado, su análisis elemental indica que contiene un 89% de carbono: a) Determina la fórmula molecular del hidrocarburo. b) Formula y nombra dos isómeros de este compuesto.**

a) El hidrocarburo tiene un 89% de C y, por tanto, un 11% de H. Luego:

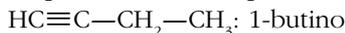
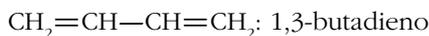
$$\left. \begin{array}{l} \frac{89 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,42 \text{ mol C} \\ \frac{11 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 11 \text{ mol H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Reduciendo a} \\ \text{números enteros} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol C} \\ 1,5 \text{ mol H} \end{array} \right\} \times 2 \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mol C} \\ 3 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

La fórmula empírica será:  $C_2H_3$ . Por otro lado:

$$\frac{9 \text{ g}}{3,73 \text{ L}} = \frac{M_m}{22,4 \cdot \text{mol}^{-1}}; M_m = 54 \text{ g/mol}$$

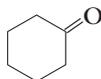
Por tanto, la fórmula molecular es  $C_4H_6$ .

b) Dos isómeros con esta fórmula son:

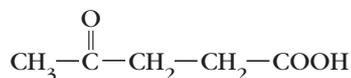


**16. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos: a) ciclohexanona; b) ácido 4-oxopentanoico; c) benzoato de *n*-propilo; d)  $CH_2=CH-CO-CH_3$ ; e)  $CH_2=CHCOOH$ ; f)  $C_6H_5COOH$ .**

a) ciclohexanona:



b) ácido 4-oxopentanoico:



c) benzoato de *n*-propilo:



d)  $CH_2=CH-CO-CH_3$ : 3-buten-2-ona

e)  $CH_2=CHCOOH$ : ácido propenoico

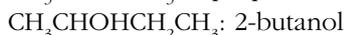
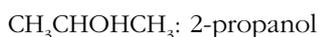
f)  $C_6H_5COOH$ : ácido benzoico

**17. Escribe los nombres y las fórmulas de dos alcoholes primarios, dos secundarios y dos terciarios.**

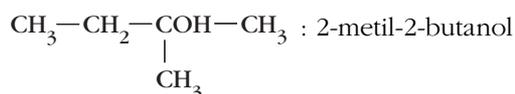
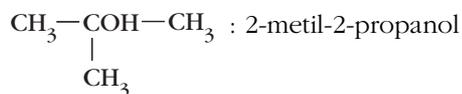
• Alcoholes primarios:



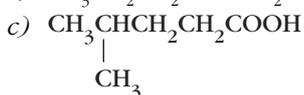
• Alcoholes secundarios:



• Alcoholes terciarios:



**18. Indica razonadamente cuál de las siguientes sustancias es previsible que sea la más soluble en agua: a) 1,2,3-propanotriol; b) butanoato de etilo; c) ácido 4-metilpentanoico.**



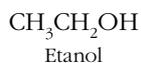
En principio, el 1,2,3-propanotriol, el compuesto *a*). Los otros dos compuestos tienen una parte importante de la cadena con carácter hidrófobo, la parte carbonada, que origina una disminución importante en la solubilidad en agua.

**19. De entre los siguientes compuestos: a) CH<sub>4</sub>O; b) CH<sub>2</sub>O; c) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O; d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; e) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, indica y nombra cuál (o cuáles) puede ser un alcohol, un éter, un aldehído, una cetona o un ácido. Considera que cada molécula solo contiene un grupo funcional.**

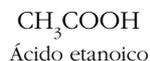
a) CH<sub>4</sub>O. Solo puede ser un alcohol; el metanol: CH<sub>3</sub>OH

b) CH<sub>2</sub>O. Solo puede ser un aldehído; el metanal: HCOH

c) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Puede ser un alcohol o un éter:



d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Puede ser un ácido o un éster:



e) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Puede ser únicamente la propanona: CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

NOTA: Recuerdese que el compuesto tiene un único grupo funcional; por tanto, solo presenta «el grupo oxigenado», no puede haber ni dobles ni triples enlaces.

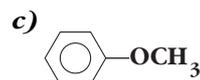
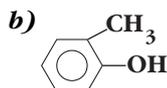
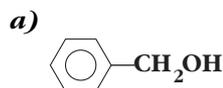
**20. El propanol y el metoxietano son isómeros estructurales: a) ¿Qué tipo de isomería estructural presentan? b) Compara sus puntos de ebullición y su solubilidad en agua, justificando las respuestas.**

a) Propanol y metoxietano. Presentan isomería funcional; es decir, distinto grupo funcional. En el primer caso, el grupo alcohol, y en el segundo, el grupo éter.

b) El propanol presenta fuerzas intermoleculares de Van der Waals, y además, enlace de hidrógeno. Por tanto, tendrá mayores puntos de ebullición.

En cuanto a la solubilidad, al poder formar enlaces de hidrógeno con el agua ambos compuestos y tener la misma masa molecular, presentarán valores de la solubilidad muy parecidos.

**21. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son fenoles?**



El b).

**22. Explica brevemente a qué es debida la acidez en agua de los ácidos carboxílicos.**

A la diferente electronegatividad del O y del H, lo que provoca que el par de electrones del enlace O—H del grupo carboxilo esté muy desplazado hacia el átomo de oxígeno. El H, al quedar con defecto de carga negativa, δ+, puede salir sin un electrón ante la presencia de una molécula polar.

**23. Completa la siguiente tabla:**

Compuesto	Grupo funcional	Soluble en agua (Sí/No)
Metanol	—OH	Sí
Formaldehído	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Sí
Dimetiléter	—O—	Sí
Ácido heptadecanoico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Sí

**24. Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:**

**a) *N,N*-dietilpropanamida; b) dimetilamina; c) *p*-dinitrobenceno; d) H—CN; e) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>; f) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHCH<sub>3</sub>.**

a) *N,N*-dietilpropanamida: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

b) dimetilamina: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH

c) *p*-dinitrobenceno: O<sub>2</sub>N——NO<sub>2</sub>

d) H—CN: metanonitrilo o cianuro de hidrógeno

e) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>: dietilmetilamina

f) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHCH<sub>3</sub>: *N*-metilbenzamida

**25. Escribe y nombra las fórmulas de una amina primaria, de una secundaria y de una terciaria. Repite el ejercicio para las amidas.**

Aminas {  
 Primaria: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>: metilamina  
 Secundaria: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH: dimetilamina  
 Terciaria: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N: trimetilamina

Amidas {  
 Primaria: CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>: etanamida  
 Secundaria: CH<sub>3</sub>CONHCH<sub>3</sub>: *N*-metilpropanamida  
 Terciaria: CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: *N,N*-dimetilpropanamida

**26. ¿Por qué una amina terciaria no puede formar enlaces de hidrógeno consigo misma?**

Porque el átomo de N no tiene ningún hidrógeno unido a él.

**27. Explica brevemente por qué:**

- a) Las aminas se comportan como bases débiles frente al agua.**
- b) Las aminas terciarias tienen puntos de ebullición inferiores a las aminas primarias de la misma masa molecular.**
- c) Las amidas son menos básicas que las aminas.**

a) Por ser derivadas del amoniaco, que manifiesta carácter básico.

NOTA: no se puede dar una explicación más completa, al no tratarse la teoría de Lewis sobre ácidos y bases.

b) Porque al no tener el nitrógeno ningún átomo de hidrógeno unido a él, no puede unirse a otras moléculas de la amina por enlace de hidrógeno.

c) Por tener el par de electrones del átomo de N más deslocalizado y, por tanto, menos «disponible» para unirse, «aceptar», al protón.

**28. Formula y nombra todas las aminas posibles que tengan un radical alquílico saturado de cuatro átomos de carbono. Indica razonadamente los distintos tipos de isomería que se pueden dar en los compuestos escritos.**

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ : *n*-butilamina

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CHCH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : *isobutilamina*

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : *secbutilamina*

Solo se puede dar la isomería de cadena.

**29. Escribe y nombra dos amidas derivadas del ácido 3-metilbutanoico.**

Ácido 3-metilbutanoico:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Dos amidas derivadas de este ácido serían:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : 3-metilbutanamida

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CONHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : *N*-metil-3-metilbutanamida

**30. La fórmula molecular de una sustancia nitrogenada es  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ . Determina su composición centesimal. Escribe y nombra dos compuestos isómeros con esta fórmula.**

La masa molecular de esta sustancia es:  $5 \times 12 + 13 \times 1 + 1 \times 14 = 87 \text{ u}$

A la que contribuyen:

$$\text{C: } \frac{5 \times 12}{87} \times 100 = 68,97\%$$

$$\text{H: } \frac{13 \times 1}{87} \times 100 = 14,94\%$$

$$\text{N: } \frac{1 \times 14}{87} \times 100 = 16,09\%$$

Al no tener O, el compuesto nitrogenado solo puede ser una amina o un nitrilo. Pero la fórmula molecular descarta los nitrilos, ya que con un triple enlace carbono-nitrógeno no se puede «alcanzar» ese número de hidrógenos tan elevado. Dos compuestos isómeros serían:



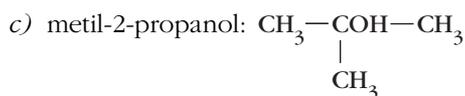
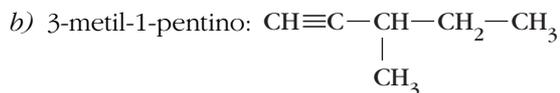
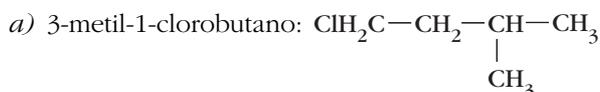
### 31. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

**a) 3-metil-1-clorobutano;**

**b) 3-metil-1-pentino;**

**c) metil-2-propanol;**

**d) 2,4-pentanodiona.**



### 32. Ordena de menor a mayor solubilidad en agua los siguientes compuestos:

**a) 1-pentanol; b) 1,2-etanodiol; c) trimetilamina.**

a) El 1-pentanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene una cadena carbonada, con carácter hidrófobo, relevante. Es de esperar, por tanto, baja solubilidad en agua.

b) El 1,2-etanodiol,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , tiene en los dos eslabones de la cadena un grupo altamente polar, por lo que es previsible una elevada solubilidad en agua (incluso que sea miscible con ella en todas las proporciones).

c) Por último, la trimetilamina,  $(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$ , puede formar enlaces de hidrógeno con el agua debido al par de electrones no enlazantes del átomo de N. Pero, por otro lado, tiene cadena carbonada, con carácter hidrófobo.

Según las reflexiones hechas a cada sustancia, el orden (previsible) pedido es:



## Problemas de Selectividad

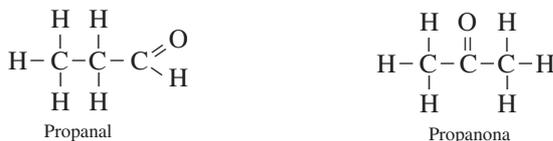
1. Escribe las fórmulas desarrolladas e indica el tipo de isomería que presentan entre sí las siguientes parejas de compuestos:

- Propanal y propanona;
- 1-buteno y 2-buteno;
- 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano;
- etilmetiléter y 1-propanol.

*Propuesto en Madrid, en 2006*

Teniendo en cuenta qué es una fórmula desarrollada, el concepto de isomería y los tipos de isomería estudiados, tenemos:

a) Propanal (aldehído) y propanona (cetona).



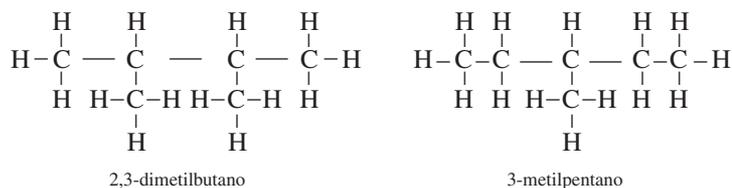
Estos dos compuestos presentan isomería de *función*.

b) 1-buteno y 2-buteno.



Estos dos compuestos presentan isomería de *posición*.

c) 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano.



El tipo de isomería de estas dos sustancias es de *cadena*.

d) Etilmetiléter (éter) y 1-propanol (alcohol).



Estos dos compuestos presentan isomería de *función*.

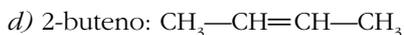
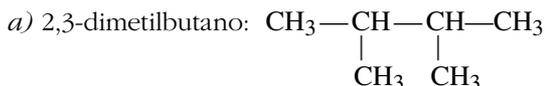
**2. Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:**

**a) 2,3-dimetilbutano; b) 2-propanol; c) ácido etanoico; d) 2-buteno.**

**1) En cada una de ellas, indica razonadamente si existe algún enlace polar y en qué sentido se produce el desplazamiento del par electrónico.**

**2) De las moléculas a), b) y d) escribe algún isómero, nómbralo e indica el tipo con respecto al inicial.**

*Propuesto en Cantabria, en 2007*



1) La polaridad de un enlace covalente surge de la distinta electronegatividad que presentan los dos átomos unidos por dicho enlace. Así, el átomo más electronegativo tira con más fuerza del par de electrones que constituye el enlace covalente, por lo que tendremos los siguientes enlaces polarizados:

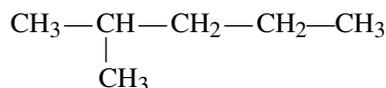
2,3-dimetilbutano. Los catorce enlaces C—H son polares. El desplazamiento electrónico, poco acusado debido al parecido valor de la electronegatividad (en la escala de Pauling) que presentan C y H, iría dirigido hacia el átomo de C, algo más electronegativo.

2-propanol. Además de los enlaces C—H, siete, hay dos enlaces que presentan un mayor desplazamiento electrónico y ambos derivan de la presencia del átomo de O, mucho más electronegativo que C y H. Son el enlace C—O y el enlace O—H del grupo hidroxilo. En ambos casos el desplazamiento va dirigido hacia el átomo de O.

Ácido etanoico. Análogamente al caso anterior, además de los enlaces C—H, la presencia de dos átomos de O en el grupo carboxilo origina tres enlaces fuertemente polarizados (intenso desplazamiento del par electrónico hacia el oxígeno): el enlace doble C=O, el enlace simple C—O y el enlace O—H.

2-buteno. En este compuesto solo tendríamos los ocho enlaces C—H, que presentarían un ligero desplazamiento del par electrónico hacia el átomo de C.

2) Para el compuesto a), 2,3-dimetilbutano, podemos señalar un isómero de cadena, el 2-metilpentano, de fórmula semidesarrollada:



En el caso del compuesto b), el 2-propanol, podemos elegir un *isómero de función*, como es el caso del etil metil éter (o metoxietano, en la nomenclatura sustitutiva), que responde a la fórmula semidesarrollada:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ .

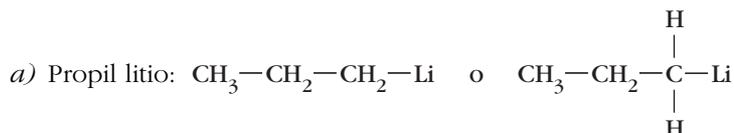
Por último, para el 2-buteno tenemos un isómero de posición como es el 1-buteno, de fórmula:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .

# 12 Reactividad de los compuestos de carbono

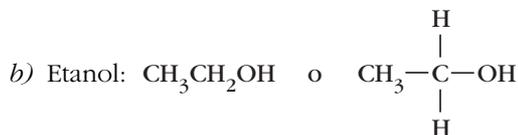
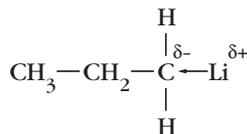
## Actividades del interior de la unidad

### 1. Explica el efecto inductivo de los siguientes compuestos:

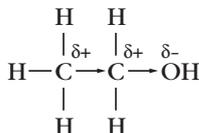
a) propil litio; b) etanol.



El litio, al ser un elemento menos electronegativo que el C, ejerce un efecto inductivo positivo,  $+I$ . Es decir, presenta una tendencia a cederle los electrones del enlace covalente al átomo de C. Podemos representar este efecto como:



Ahora, el oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo que ejercerá un efecto inductivo negativo,  $-I$ . Es decir, «atraerá» al par de electrones del enlace, quedando:



NOTA: Conviene recordar que el efecto inductivo se debilita a lo largo de la cadena carbonada.

### 2. ¿Por qué decimos que el grupo hidroxilo tiene efecto mesómero positivo? Pon un ejemplo de un compuesto y escribe los desplazamientos electrónicos que tengan lugar.

Porque el oxígeno del grupo  $\text{—OH}$  tiene dos pares de electrones no enlazantes que pueden desplazarse hacia el átomo de C contiguo, el cual soporta un doble enlace. Esquemáticamente sería:



**3. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo y cuál o cuáles nucleófilo: a) NO<sub>2</sub><sup>+</sup>; b) OH<sup>-</sup>; c) CH≡CH?**

*Carácter electrófilo:* especies con afinidad por electrones, debido a que en su estructura existe una zona con cierto defecto de carga negativa.

*Carácter nucleófilo:* especies con tendencia a ceder cierta carga negativa, ya que alguna parte de su estructura presenta electrones π deslocalizados o carga negativa neta.

Entonces:

- a) NO<sub>2</sub><sup>+</sup>: especie con carácter electrófilo (carga positiva neta).
- b) OH<sup>-</sup>: especie con carácter nucleófilo (carga negativa neta).
- c) HC≡CH: especie con carácter nucleófilo (enlaces π en la molécula).

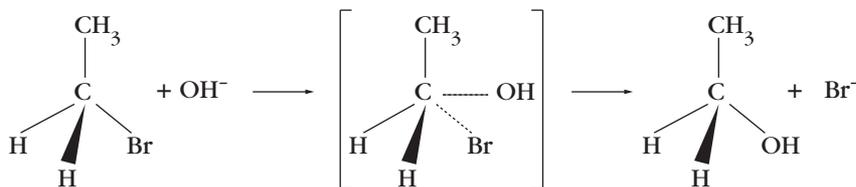
**4. Clasifica las siguientes reacciones como de adición, de sustitución, de eliminación o de condensación:**

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br + H<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> + Br<sup>-</sup>
- b) CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + HBr → CH<sub>2</sub>BrCH<sub>3</sub>
- c) CH<sub>2</sub>OHCH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
- d) CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>CONHCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

**Propón un mecanismo de reacción en alguno de los ejemplos propuestos que respondan a una reacción de sustitución.**

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br + H<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> + Br<sup>-</sup>: reacción de sustitución.
- b) CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + HBr → CH<sub>2</sub>BrCH<sub>3</sub>: reacción de adición (al doble enlace).
- c) CH<sub>2</sub>OHCH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O: reacción de eliminación (se elimina una molécula pequeña; en este caso el agua).
- d) CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>CONHCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O: reacción de condensación.

La única reacción de sustitución es la primera. En este caso es más favorable el mecanismo SN<sub>2</sub> (en una sola etapa) debido a que no existe ramificación en el C que experimenta el ataque del reactivo. Es decir:

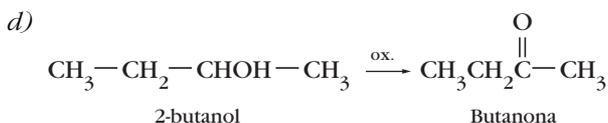


**5. Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los productos que intervienen en cada una de ellas e indicando a qué tipo pertenecen:**

- a)  $\square + \text{HCl} \rightarrow$
- b) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> →
- c) CH<sub>4</sub> (exceso) + Cl<sub>2</sub>  $\xrightarrow{hf}$
- d) CH<sub>3</sub>CHClCH<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{KOH (etanol)}}$



La oxidación de un alcohol primario conduce, en primer lugar, a un aldehído que es fácilmente oxidable al ácido correspondiente.

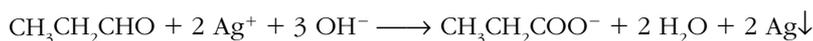


La oxidación del 2-butanol (salvo que sea muy enérgica) conduce a la cetona correspondiente.

**7. ¿Qué tipo de reacciones permiten distinguir una cetona de un aldehído? Utiliza un ejemplo para explicar la respuesta.**

Principalmente las reacciones de oxidación-reducción. Así, tenemos que los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos, aspecto que no presentan las cetonas. Por tanto, se comportan como reductores suaves en dos ensayos: el de Tollens, formación de plata metálica, y el de Fehling, dando un precipitado rojo de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ejemplo:



**8. Escribe las siguientes reacciones, formulando o nombrando, según corresponda, todos los productos que intervienen en cada una de las reacciones:**

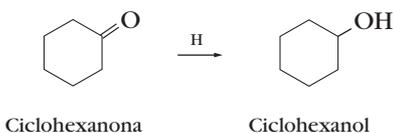
**a) Reducción de la ciclohexanona.**

**b) Oxidación del metanal.**

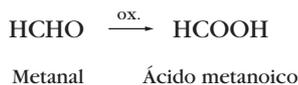
**c) Propanal + cianuro de hidrógeno.**

**d) Metanal + etanol.**

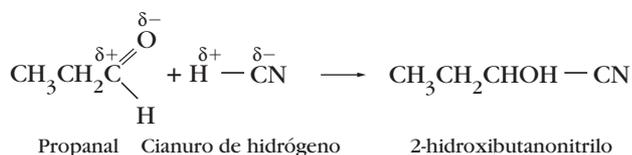
a) Reducción de la ciclohexanona  $\longrightarrow$



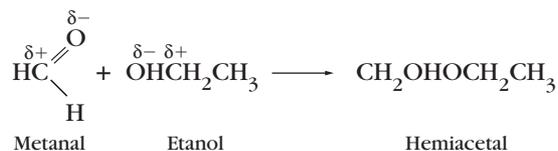
b) Oxidación del metanal  $\longrightarrow$



c) Propanal + cianuro de hidrógeno  $\longrightarrow$



d) Metanal + etanol  $\longrightarrow$



**9. Utilizando como únicos reactivos etileno y amoniaco escribe una secuencia de reacciones que permita obtener: a) acetato de etilo y b) acetamida.**

a) Obtener acetato de etilo utilizando etileno y amoniaco:



Para obtener el  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  y el  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .



b) Acetamida,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ :



El ácido acético se obtendría a partir del etileno tal y como hemos indicado en el apartado a).

**10. Escribe las reacciones químicas que llevan a la obtención de:**

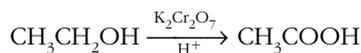
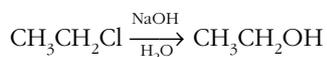
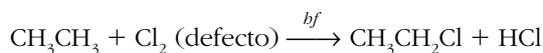
a) **Ácido etanoico a partir de etano.**

b) **Butanona a partir de 2-buteno.**

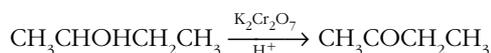
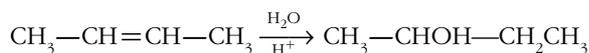
c) **n-hexano a partir de propano.**

d) **Propanamida a partir de 1-bromopropano.**

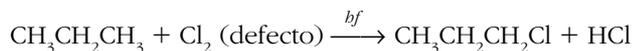
a) Ácido etanoico a partir de etano:



b) Butanona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , a partir de 2-buteno,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ :

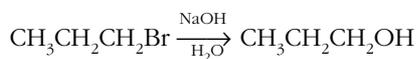
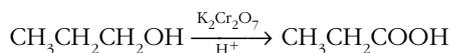


c) n-hexano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  a partir de propano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Síntesis de Wurtz:





d) Propanamida,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ , a partir de 1-bromopropano:



**11. Un compuesto oxigenado presenta la siguiente composición centesimal: 62,08% de C, 10,34% de H y 27,58% de O. Determina el compuesto de que se trata sabiendo que:**

**a) Su masa molecular está comprendida entre 50 y 60.**

**b) La reducción del compuesto da lugar a un alcohol, que, al oxidarse, origina un ácido de igual número de átomos de carbono.**

Las proporciones que nos da el enunciado son: 62,07% de C, 10,34% de H y 27,58% de O.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{62,07 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,173 \text{ mol C} \\ \frac{10,34 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10,34 \text{ mol H} \\ \frac{27,58 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,724 \text{ mol O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3 \text{ mol C} \\ 6 \text{ mol H} \\ 1 \text{ mol O} \end{array}$$

Entonces, la fórmula empírica es  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Su masa es:

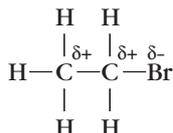
$$3 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 58 \text{ u}$$

Como la masa molecular está comprendida entre 50 y 60, su fórmula molecular coincidirá con la empírica. Como este compuesto se oxida a un ácido y se reduce a un alcohol, será un aldehído; en concreto, el propanal:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).

## Actividades del final de la unidad

### 1. Explica, mediante algún ejemplo, qué significa que el Br ejerza efecto inductivo, $-I$ , y efecto mesómero, $+M$ .

El bromo, al ser un átomo más electronegativo que el carbono, provoca un desplazamiento del par electrónico del enlace hacia él (efecto  $-I$ ) quedando el C con un defecto de carga negativa. Por ejemplo, en el bromoetano sería:

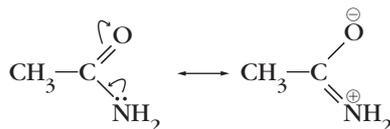
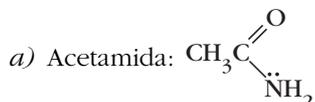


Es decir, el carbono 1, a su vez, transmite el efecto al átomo de carbono contiguo.

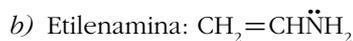
Por otro lado, al tener pares de electrones no enlazantes, puede «cederlos» a un átomo de carbono contiguo con una insaturación (efecto  $+M$ ). Ejemplo:



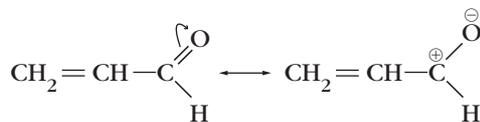
### 2. Escribe las estructuras resonantes (y explica el efecto mesómero) de: a) acetamida; b) etilenamina; c) propenal; d) bromoeteno.



El grupo amino tiene efecto mesómero  $+M$ .



Efecto mesómero  $+M$  del grupo amino.



Efecto mesómero  $-M$  del grupo carbonilo.

d) Bromoeteno:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{Br}}:$

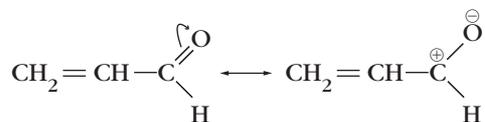


Efecto mesómero  $+M$  del bromo.

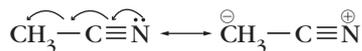
**3. Explica los desplazamientos electrónicos que tienen lugar en las siguientes moléculas o iones. Indica si es por efecto inductivo o por efecto mesómero: a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ; b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; c)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ ; d)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .**

a)  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . Efecto inductivo  $-I$  del bromo (poco apreciable), al ser más electronegativo que el C.

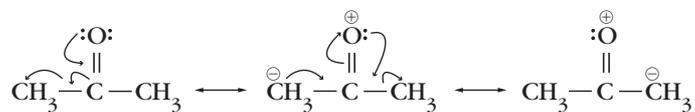
b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Efecto mesómero  $-M$  del grupo carboxilo:



c)  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\ddot{\text{N}}$ . Efecto mesómero  $+M$  del N (par no enlazante):



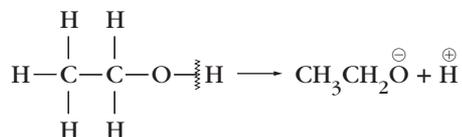
d)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ . Efecto mesómero  $+M$  del O:



**4. Indica la ruptura heterolítica más probable que se produciría en las siguientes moléculas: a) etanol; b) ácido etanoico; c) 2-cloropropano.**

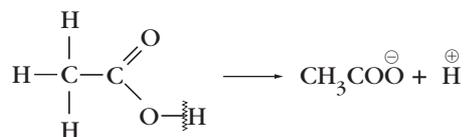
Ruptura heterolítica más probable en:

a) Etanol:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



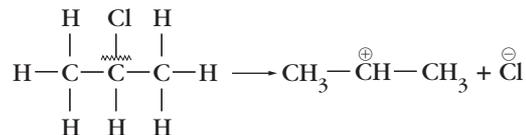
debido a la gran diferencia de electronegatividad entre O y H.

b) Ácido etanoico:  $\text{CH}_3\text{COOH}$



(igual que en el apartado anterior).

c) 2-cloropropano:



debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro.

**5. Explica brevemente las diferencias entre un reactivo electrófilo y uno nucleófilo.**

**Indica cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo, y cuál o cuáles nucleófilo:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Br}^-$ .**

Un reactivo electrófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula de alta densidad electrónica: enlaces  $\pi$ , o cargas negativas netas.

Un reactivo nucleófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula con defectos de carga negativa, o cargas positivas netas.

- Nucleófilos:

$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ . Los dos pares de electrones no enlazantes del átomo de O hacen del agua una especie nucleófila.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . La nube  $\pi$  del doble enlace hacen del etileno una especie nucleófila.

$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ . El par de electrones no enlazante del átomo de N es responsable del carácter nucleófilo del  $\text{NH}_3$ .

$\text{Br}^-$ . La carga negativa neta del ion bromuro hace de esta especie un reactivo nucleófilo.

- Electrófilos:

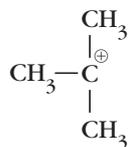
$\text{NO}_2^+$ . Debido a su carga positiva neta.

$\text{BF}_3$ . Debido al orbital vacío  $2p$  del B, que puede albergar carga negativa. El F, por su elevado valor de la electronegatividad, tiene poca tendencia a ceder sus pares de electrones no enlazantes.

**6. ¿Cuál de los siguientes intermedios de reacción (carbocationes) presenta mayor estabilidad? Propón una reacción en la que intervenga cada uno:**

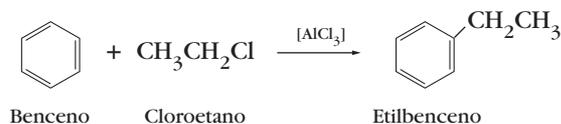


La estabilidad de un carbocatión se ve favorecida por el hecho de poder deslocalizar la carga. Por eso, el carbocatión  $\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ :



es el más estable al poder deslocalizar la carga a tres átomos de carbono.

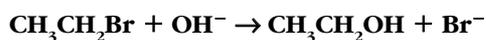
**7. Describe la reacción de formación del etilbenceno a partir de benceno y de cloroetano.**



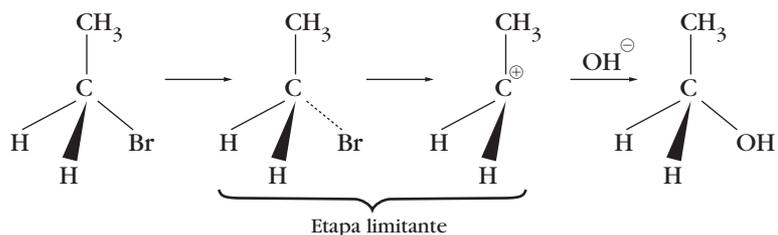
El mecanismo es a través de una sustitución electrofílica del anillo bencénico.

El electrófilo es el carbocatión  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  que se forma por ruptura heterolítica del cloroetano:  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{Cl}^-$ . Al producirse la alquilación del anillo, se obtiene el derivado bencénico alquilado, en este caso, el etilbenceno.

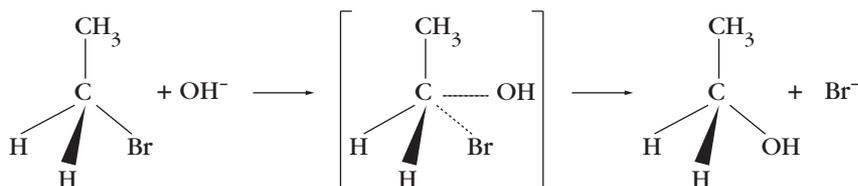
**8. Describe los mecanismos de sustitución nucleófila  $\text{SN}_1$  y  $\text{SN}_2$  para la reacción:**



Mecanismo  $\text{SN}_1$ :



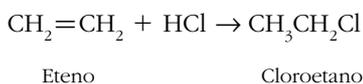
Mecanismo  $\text{SN}_2$ :



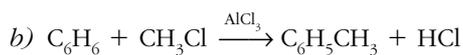
**9. ¿Qué ataque experimentará con más facilidad un alqueno, el de un reactivo nucleófilo o el de un reactivo electrófilo? Justifica la respuesta utilizando un ejemplo.**

Un alqueno se caracteriza por la presencia de un doble enlace; es decir, por tener una nube electrónica  $\pi$ , susceptible de ser atacada por un reactivo electrófilo.

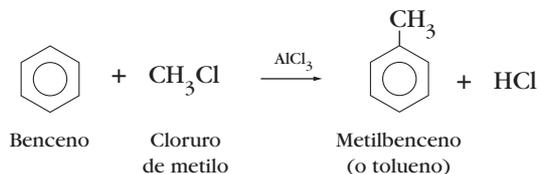
Ejemplo:



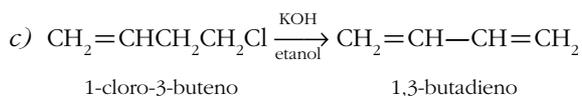




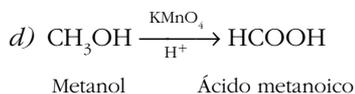
o bien



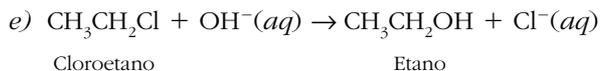
Reacción de sustitución.



Reacción de eliminación.



Reacción de oxidación.

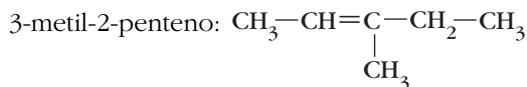


Reacción de sustitución.

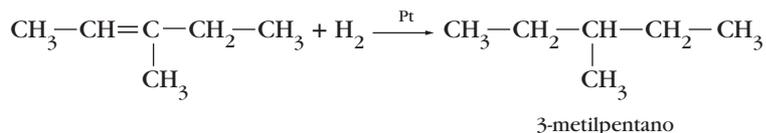


Reacción de condensación.

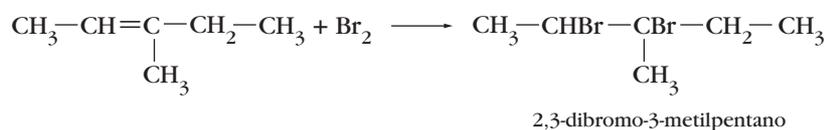
**12. Escribe las reacciones de adición electrófila al 3-metil-2-penteno de los siguientes reactivos: a)  $\text{H}_2/\text{Pt}$ ; b)  $\text{Br}_2$ ; c)  $\text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$ .**



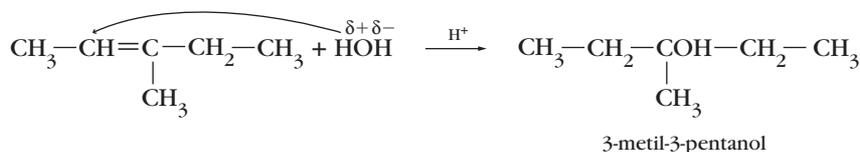
a) Es la hidrogenación del doble enlace en presencia de catalizadores metálicos:



b) Es la halogenación del doble enlace:



c) La adición de agua (en medio ácido) al doble enlace conduce a un alcohol con orientación Markovnikov:

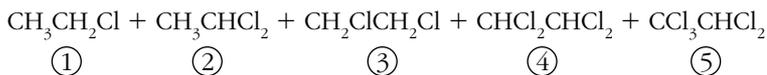


**13. En la cloración del etano se pueden obtener varios productos diferentes. Justifica a qué es debido este hecho, indicando las condiciones de reacción. Formula y nombra cinco de los posibles productos de reacción.**

La halogenación de un alcano es una reacción de sustitución de un hidrógeno (o varios) por un átomo de cloro (o varios). Si las condiciones de reacción conllevan un exceso de halógeno, se obtienen derivados polihalogenados; es decir, se sustituyen varios (o todos) átomos de H por cloros. Sería:



Y ahora, los Cl pueden ir en el mismo C (hasta tres) o en C diferentes. Es decir:



- ①: Cloroetano.  
 ②: 1,1-dicloroetano.  
 ③: 1,2-dicloroetano.  
 ④: 1,1,2,2-tetracloroetano.  
 ⑤: 1,1,1,2,2-pentacloroetano.

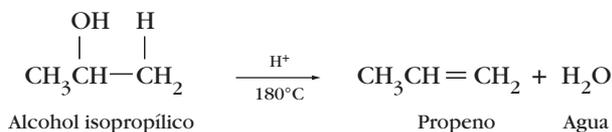
**14. Justifica por qué la hidrogenación de un alqueno no requiere altas temperaturas, y, sin embargo, la del benceno sí.**

Porque el benceno, debido a su estructura con dobles enlaces conjugados, es una sustancia muy estable. Este hecho, que no ocurre en un alqueno, implica un aporte extra de energía.

**15. Escribe la reacción, así como las condiciones del medio, de la deshidratación del alcohol isopropílico. Calcula el volumen del hidrocarburo obtenido, medido a 15 °C y 725 mmHg, al deshidratarse 50 g de dicho alcohol.**

Alcohol isopropílico:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ . Puesto que se obtiene un hidrocarburo, la deshidratación es intramolecular.

Para ello, la temperatura ha de ser del orden de 180 °C, y que la reacción transcurra en medio ácido (catálisis ácida):



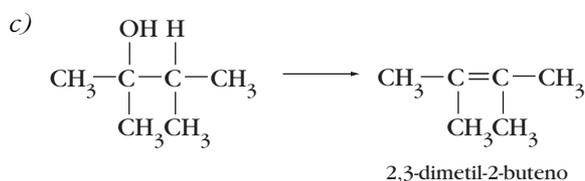
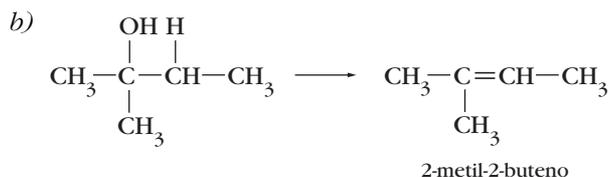
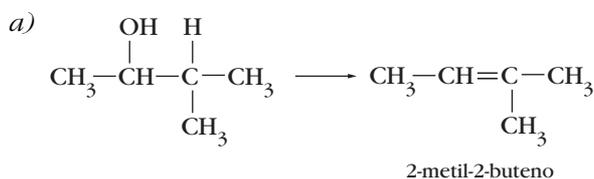
Como la masa molar del alcohol isopropílico es 60 g/mol, los 50 g de alcohol equivalen a:  $50 \text{ g}/60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,83 \text{ mol}$ , que originarán la misma cantidad de propeno. Suponiendo un comportamiento ideal:

$$\frac{725}{760} \text{ atm} \times V \text{ L} = 0,83 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 15) \text{ K}$$

de donde:  $V = 20,5 \text{ L}$

**16. Indica los alquenos que resultan de la deshidratación intramolecular de: a) 3-metil-2-butanol; b) 2-metil-2-butanol; c) 2,3-dimetil-2-butanol.**

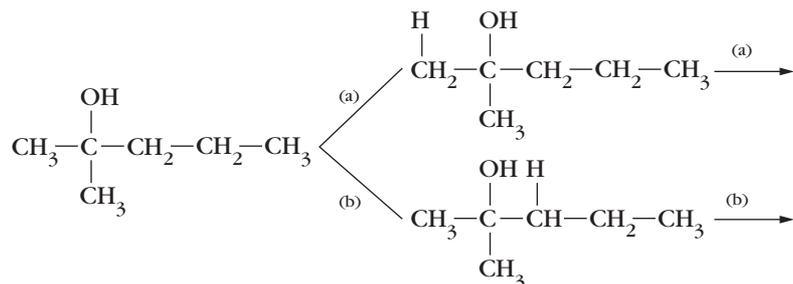
La deshidratación intramolecular se lleva a cabo en medio ácido y temperaturas del orden de 180 °C. En estas condiciones, se obtiene un alqueno. En los tres casos, la reacción de eliminación transcurre siguiendo la regla de Saytzev.

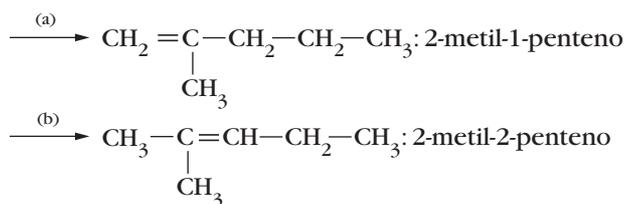


**17. Al reaccionar el 2-metil-2-pentanol con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en caliente, se obtiene una mezcla de dos compuestos. Escribe la reacción correspondiente y justifica por qué uno de los productos se obtiene mayoritariamente.**

Las condiciones de reacción conducen a una eliminación intramolecular, originándose un alqueno.

Tendríamos dos posibilidades:

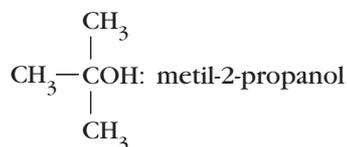




Pero el compuesto (b) se obtiene mayoritariamente, ya que es un alqueno más sustituido y, por tanto, más estable.

**18. Un alcohol, de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , no puede oxidarse. ¿Cuál es su estructura?**

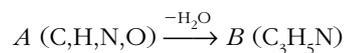
No pueden oxidarse los alcoholes terciarios. Por tanto, la única estructura posible es:



**19. Cuando un alcohol de fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  reacciona con dicromato de potasio en medio ácido, y posteriormente, con nitrato de plata en medio amoniacal, se observa la aparición de un espejo de plata sobre las paredes del recipiente de cristal. ¿De qué alcohol se trata?**

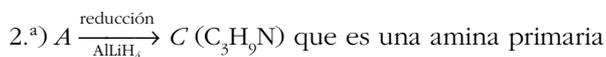
La reacción de formación del espejo de plata es característica de los aldehídos. Por tanto, el alcohol es primario; es decir, se trata del 1-propanol:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

**20. Cuando un compuesto  $A$ , que contiene C, H, N y O, se deshidrata, da  $B$ , compuesto que presenta un triple enlace carbono-nitrógeno y que tiene la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ . Escribe la fórmula estructural y los nombres de  $A$  y de  $B$ .**



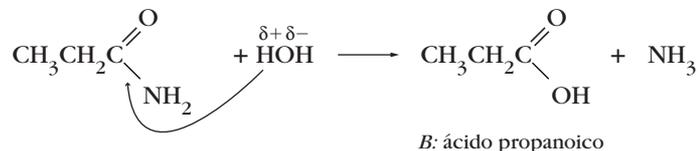
El triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  es característico de los nitrilos. Por tanto,  $B$ :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ , es decir, el propanonitrilo. Luego,  $A$  será una amida; en este caso, la propanamida:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$

**21. Un compuesto nitrogenado  $A$  reacciona con el agua para dar  $B$ , sustancia que decolora una disolución de fenolftaleína. Por otro lado, cuando  $A$  se reduce con  $\text{AlLiH}_4$  da una amina primaria  $C$ , de fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ . Por último,  $B$  reacciona con  $C$  para dar  $N$ -propilpropanamida. Interpreta todas las reacciones y escribe la estructura de los compuestos  $A$ ,  $B$  y  $C$ .**

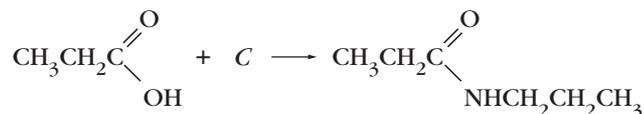


De las dos primeras reacciones deducimos que *A* (puede ser) es una amida. Si *C* es una amina primaria, *A* tiene que ser  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ .

Entonces:



Y ahora, al ser:



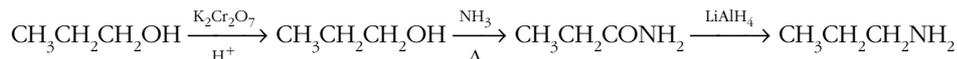
*C* tiene que ser la propilamina,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

**22. Escribe las ecuaciones químicas que llevan a la formación de: a) etanonitrilo y b) propanamina, si se dispone de los siguientes reactivos: amoníaco, etanol, 1-propanol, ácido sulfúrico, dicromato de potasio e hidruro de litio y aluminio.**

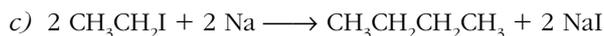
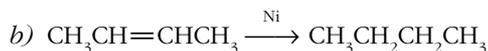
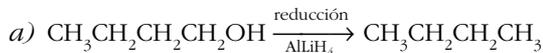
a) Etanonitrilo:  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ . Partiríamos del etanol y seguiríamos esta secuencia de reacciones:



b) Propanamina:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . El esquema de reacciones sería:

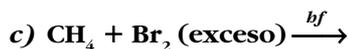
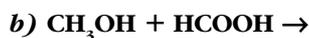
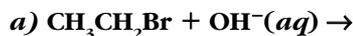


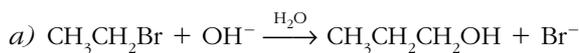
**23. Formula las reacciones de obtención del *n*-butano a partir de: a) 1-butanol; b) 2-buteno; c) yodoetano.**



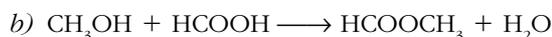
(Es la síntesis de Wurtz).

**24. Completa las siguientes reacciones, nombrando los productos obtenidos en cada una de ellas y señalando el tipo de reacción que tiene lugar:**





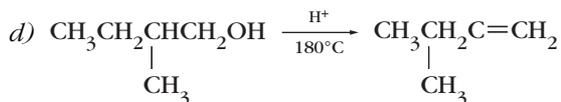
Producto: etanol. Reacción: sustitución (nucleófila).



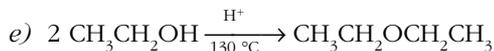
Producto: metanoato de metilo. Reacción: esterificación.



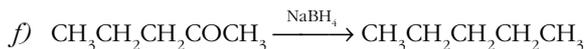
Productos: bromometano, dibromometano, tribromometano, tetrabromometano.  
Reacción: sustitución (vía radicales libres).



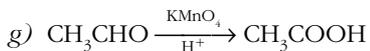
Producto: 2-metil-1-buteno. Reacción: deshidratación intramolecular.



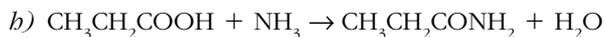
Producto: dietiléter. Reacción: deshidratación intermolecular.



Producto: *n*-pentano. Reacción: reducción.



Producto: ácido etanoico. Reacción: oxidación.

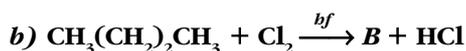


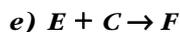
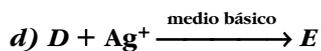
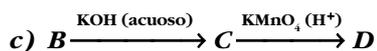
Producto: propanamida. Reacción: amidación (condensación).



Producto: ácido propanoico. Reacción: hidrólisis de una amida (inversa de la amidación).

**25. Completa la siguiente secuencia de reacciones, formulando y nombrando las sustancias marcadas como A, B, C, D, E, F:**

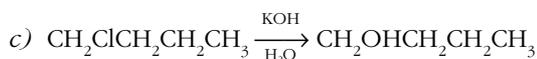




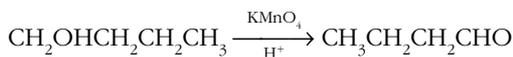
a) Es la síntesis de Wurtz. Por tanto, *A* es un derivado halogenado, y solo puede ser:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , cloroetano.

b) Es una reacción de sustitución en un alcano (H por Cl). Por tanto:  
*B*:  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 1-clorobutano.

Se ha escrito una de las posibles sustituciones para poder resolver el apartado *d*).

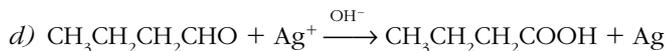


*C*: 1-butanol



*D*: butanal

Nos quedamos en el aldehído para poder seguir la secuencia de reacciones.



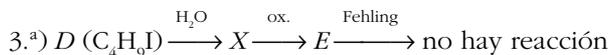
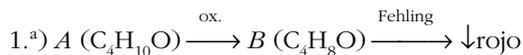
*E*: ácido butanoico



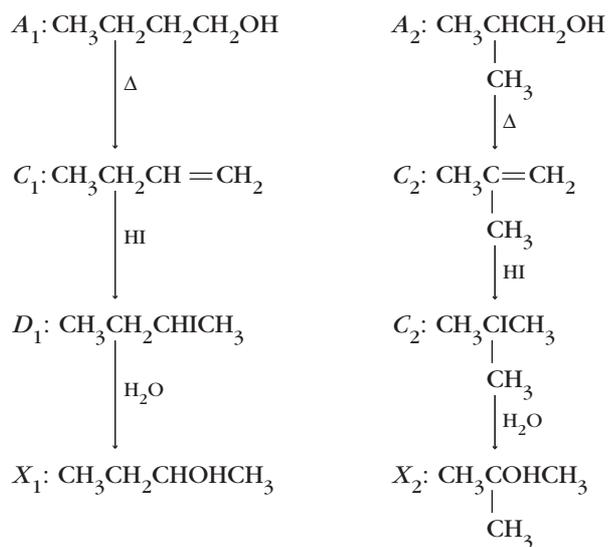
**26. Una sustancia *A*, de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , dio por oxidación otra, *B* ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), que produce con el reactivo de Fehling un precipitado de color rojo. Por otro lado, al calentar *A*, se obtiene *C* ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ), que reacciona con yoduro de hidrógeno para dar *D* ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ ). Por último, la hidrólisis de *D* y posterior oxidación originan *E*, que no reacciona con la disolución de Fehling.**

**Indica los nombres y las fórmulas estructurales de los compuestos *A*, *B*, *C*, *D* y *E*, e interpreta todas las reacciones indicadas.**

Podemos escribir las siguientes secuencias de reacciones:



De la 1.<sup>a</sup> secuencia deducimos que *B* es un aldehído (reacción con el líquido de Fehling); por tanto, *A* será su alcohol primario, sin ninguna insaturación. Este compuesto puede responder a dos fórmulas, pero al seguir las secuencias 2.<sup>a</sup> y 3.<sup>a</sup>:



Pero  $X_2$  no puede experimentar reacción de oxidación. Por tanto, el camino 2 no es posible, y tendremos:

*A*:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : 1-butanol

*B*:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ : butanal

*C*:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ : 1-buteno

*D*:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$ : 2-yodobutano

*E*:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ : butanona

## Problemas de Selectividad

1. Deduce los productos más probables en las reacciones siguientes y formula las sustancias orgánicas que aparecen en ellas:

a) Ciclohexeno + bromo  $\rightarrow$  ¿?

b) 2-propanol + permanganato de potasio + calor, medio ácido  $\rightarrow$  ¿?

c) Cloroeteno + calor  $\rightarrow$  ¿?

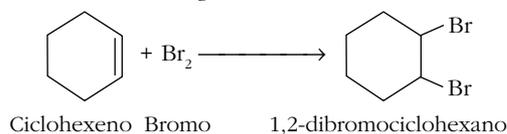
d) Yodometano + hidróxido de potasio + calor  $\rightarrow$  ¿?

*Propuesto en Navarra, en 2006*

Tenemos:

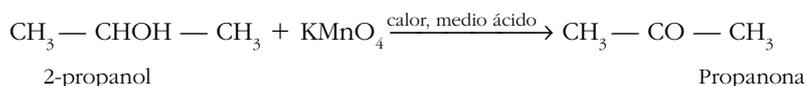
a) Ciclohexeno + bromo  $\rightarrow$  ¿?

Es una reacción de adición de halógeno al doble enlace:



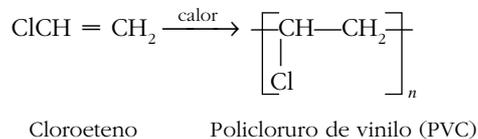
b) 2-propanol + permanganato de potasio  $\xrightarrow{\text{calor, medio ácido}}$  ¿?

Es una reacción de oxidación. Al ser un alcohol secundario, el producto de la reacción será una cetona. Si el alcohol fuese primario, se formaría, primeramente, un aldehído y, posteriormente, un ácido carboxílico:



c) Cloroeteno  $\xrightarrow{\text{calor}}$  ¿?

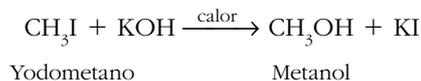
Es una reacción de polimerización. El cloroeteno (o cloruro de vinilo) es un monómero gaseoso, a partir del cual se genera el polímero sólido conocido como policloruro de vinilo. Este polímero se denomina comúnmente PVC por sus iniciales en inglés (*Polyvinyl Chloride*):



NOTA: La síntesis real del PVC en el laboratorio o en la industria es mucho más compleja que el simple calentamiento del cloroeteno. Se requieren condiciones de temperatura y presión muy precisas, y el empleo de agentes iniciadores, o bien ciertos catalizadores que dirigen el proceso.

d) Yodometano + hidróxido de potasio  $\xrightarrow{\text{calor}}$  ¿?

Es una reacción de sustitución nucleófila, por la cual el ion hidróxido  $\text{OH}^-$  ataca al carbono unido al yodo. De esta forma, el compuesto halogenado se transforma en un alcohol:



2. Dadas las fórmulas siguientes:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ :

- a) Di cuál es el nombre del grupo funcional presente en cada una de las moléculas.
- b) Nombra todos los compuestos.
- c) Escribe la reacción que tiene lugar entre  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .
- d) ¿Qué sustancias orgánicas (estén o no entre las cuatro anteriores) pueden reaccionar para producir  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ? Indica el tipo de reacción que tiene lugar.

*Propuesto en Madrid, en 2007*

a) y b) Vamos a resolver los dos apartados simultáneamente. Para las moléculas propuestas, tenemos:

- $\text{CH}_3\text{OH}$ . Presenta el grupo funcional  $\text{—OH}$ , cuyo nombre es **grupo hidroxilo**. El nombre del compuesto es **metanol**.

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . El grupo funcional es  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$  y su nombre es **grupo carboxilo**.

En cuanto al compuesto, su nombre es **ácido propanoico**.

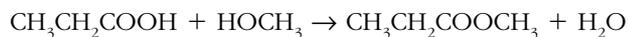
- $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ . Presenta el grupo funcional  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{O—} \end{array}$  o grupo **éster**.

Por otro lado, el nombre del compuesto es **etanoato (acetato) de metilo**.

- $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Tiene el grupo funcional  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$  o grupo **amida**.

En cuanto al compuesto, su nombre es **etanamida (o acetamida)**.

c) La reacción entre un ácido y un alcohol origina un éster más agua (reacción de esterificación). La molécula de agua, que podemos visualizar como  $\text{H—OH}$ , se obtiene de la «pérdida» del grupo  $\text{OH}$  del ácido más un  $\text{H}$  del grupo hidroxilo, es decir:



El éster formado responde al nombre de propanoato de metilo.

d) El  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  es un éster; en concreto el etanoato (o acetato) de metilo.

Según lo que hemos visto en el apartado anterior se podría obtener mediante la reacción de esterificación entre el ácido etanoico, que no está en la lista de sustancias dadas, y el metanol, que sí está.

## Actividades del interior de la unidad

### 1. Busca en la bibliografía adecuada en qué consiste la destilación fraccionada del aire líquido.

La **destilación fraccionada** es un proceso físico utilizado en Química para separar mezclas (generalmente homogéneas) de líquidos mediante el calor, con un amplio intercambio calórico y másico entre vapores y líquidos. Se emplea principalmente cuando es necesario separar compuestos de sustancias con puntos de ebullición distintos pero cercanos. Algunos de los ejemplos más comunes son el petróleo, y la producción de etanol.

La principal diferencia que tiene con la destilación simple es el uso de una columna de fraccionamiento. Esta permite un mayor contacto entre los vapores que ascienden con el líquido condensado que desciende, por la utilización de diferentes «platos» (placas). Esto facilita el intercambio de calor entre los vapores (que ceden) y los líquidos (que reciben). Ese intercambio produce un intercambio de masa, donde los líquidos con menor punto de ebullición se convierten en vapor, y los vapores de sustancias con mayor punto de ebullición pasan al estado líquido.

La mezcla se pone en el aparato de destilación, que suele consistir en un matraz (u otro recipiente, en general, esférico), en cuya parte inferior hay unas piedrecillas que impiden que el líquido hierva demasiado rápido. En la boca del recipiente, en la parte superior, hay una columna de fraccionamiento, consistente en un tubo grueso, con unas placas de vidrio en posición horizontal. Mientras la mezcla hierve, el vapor producido asciende por la columna, se va condensando en las sucesivas placas de vidrio y vuelve a caer hacia el líquido, produciendo un reflujo destilado. La columna se calienta desde abajo y, por tanto, la placa de vidrio más caliente está en la parte inferior, y la más fría en la superior. En condiciones estables, el vapor y el líquido de cada placa de vidrio están en equilibrio y, solamente los vapores más volátiles llegan a la parte superior en estado gaseoso. Este vapor pasa al condensador, que lo enfría y lo dirige hacia otro recipiente, donde se licúa de nuevo. Se consigue un destilado más puro cuantas más placas de vidrio haya en la columna. La parte condensada en la placa más cercana al azeótropo contiene gradualmente menos etanol y más agua, hasta que todo el etanol queda separado de la mezcla inicial. Este punto se puede reconocer mediante el termómetro ya que la temperatura se elevará bruscamente.

El nitrógeno es el componente principal del aire (78,1% en volumen) y se obtiene para usos industriales de la destilación del aire líquido.

[Fuente: Wikipedia]

### 2. Calcula el volumen de aire que debe tratarse para obtener 500 L de Ne.

En el aire, hay un litro de neón por cada 65 000 L de aire, por tanto:

$$\frac{1 \text{ L Ne}}{65\,000 \text{ L aire}} = \frac{500 \text{ L Ne}}{x \text{ L aire}} = 32,5 \cdot 10^6 \text{ L de aire}$$

Es decir, hacen falta 32,5 millones de litros de aire para obtener 500 L de neón.

### 3. Escribe el proceso de obtención del Li por electrólisis de LiCl fundido.

Reducción: cátodo  $\ominus$ :  $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$

### 4. A la vista de los datos de la tabla 3, indica el estado de agregación del francio en condiciones ambientales.

La tabla 3, de acuerdo con lo que cabría esperar, nos indica que los puntos de fusión disminuyen en el grupo.

Como el francio es un elemento radiactivo de vida media muy corta, no se han estudiado bien sus propiedades, por lo que estas se predicen a partir de la tendencia general del resto de los elementos de su grupo.

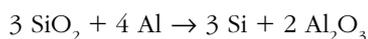
Según esto, sería un elemento con un punto de fusión menor que  $28^\circ\text{C}$ , por lo que es de esperar que sea un líquido.

### 5. Expón brevemente cómo justificarías, con el modelo de bandas, el comportamiento de un semiconductor.

Un semiconductor, lo mismo que un aislante, se caracteriza por tener la banda de valencia totalmente ocupada. Pero, como la diferencia de energía con la banda de valencia no es muy grande, la propia agitación térmica de la que disponen los electrones es suficiente para que haya tránsitos electrónicos. De aquí su conductividad, y el hecho de que esta, contrariamente a lo que ocurre con los metales, aumente con la temperatura.

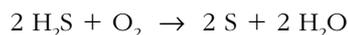
### 6. Escribe la reacción de obtención del Si a partir de la reducción con Al del $\text{SiO}_2$ (aluminotermia).

Una aluminotermia es un proceso de oxidación-reducción donde el reductor es el aluminio. La reacción sería:



### 7. El azufre se puede obtener por oxidación del $\text{H}_2\text{S}$ con $\text{O}_2$ . A partir de la reacción química ajustada, calcula el volumen de aire necesario para obtener 1 t de azufre cuando se oxide suficiente cantidad de sulfuro de hidrógeno. (Considera que el aire atmosférico contiene un 21% de oxígeno).

La reacción química ajustada nos dice que:



Es decir: 1 mol de  $\text{O}_2$  produce 2 moles de S.

Por otro lado, 1 t de azufre ( $10^6$  g) contiene:

$$\frac{10^6 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,125 \cdot 10^4 \text{ mol de S}$$

que necesitarán la mitad de moles de oxígeno para producirse:

$$\frac{1}{2} \times 3,125 \cdot 10^4 = 1,56 \cdot 10^4 \text{ mol O}_2$$

Considerando condiciones normales de presión y temperatura, podemos calcular el volumen de oxígeno que ocuparán esos  $1,56 \cdot 10^4$  mol  $O_2$  moles:

$$1,56 \cdot 10^4 \text{ mol } O_2 \times 22,4 \text{ L/mol} = 350 \cdot 10^3 \text{ L}$$

Puesto que el aire contiene un 21% de  $O_2$ , tenemos:

$$\frac{21}{100} \times V_{\text{aire}} = 350 \cdot 10^3 \text{ L de } O_2$$

$$V_{\text{aire}} = 350 \cdot 10^3 \text{ L} \times \frac{100}{21} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ L de aire} = 1,7 \text{ millones de litros de aire.}$$

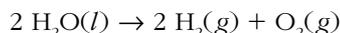
## Actividades del final de la unidad

### 1. Explica brevemente por qué el hidrógeno no tiene un lugar definido en el Sistema Periódico.

Debido a su configuración electrónica,  $1s^1$ , puede ceder un electrón, por lo que debería colocarse en el grupo IA; no puede compartirlo, adquiriendo así la configuración electrónica de gas noble y colocarse en el grupo VIIA.

### 2. El $H_2$ se puede obtener por electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico. Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en dicho proceso.

El proceso global:



es el resultado de dos procesos, uno de reducción, que transcurre en el cátodo (polo negativo), y otro de oxidación, que tiene lugar en el ánodo (polo positivo). Las dos semirreacciones son:



### 3. La entalpía de combustión del $H_2$ líquido es $-10\,120$ kJ/L. Calcula la energía que se podrá obtener del $H_2$ contenido en un tanque cilíndrico de 5 m de radio y 10 m de altura.

El volumen del tanque cilíndrico es:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad ; \quad V = \pi \times 5^2 \times 10 = 785,4 \text{ m}^3$$

Es decir,  $7,854 \cdot 10^5$  L. Por tanto, suponiendo una eficiencia del 100%, se podrían obtener:

$$10\,120 \frac{\text{kJ}}{\text{L}} \times 7,854 \cdot 10^5 \text{ L} = 7,95 \cdot 10^9 \text{ kJ}$$

### 4. El hidrógeno tiene dos estados de oxidación +1 y -1:

a) Justifícalos.

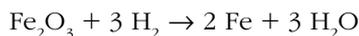
b) Escribe dos combinaciones de este elemento donde se aprecien dichos estados de oxidación.

a) La configuración electrónica del H en su estado fundamental es  $1s^1$ . Por tanto, pueden ceder un electrón, *n.o.* = +1, o ganar un electrón, *n.o.* = -1.

b) El primer proceso lo da frente a elementos muy electronegativos, por ejemplo, F. El segundo, ante elementos metálicos, como es el Na. Según esto, tendríamos: HF (fluoruro de hidrógeno) y NaH (hidruro de sodio).

### 5. Una de las aplicaciones industriales del $H_2$ es su carácter reductor. Escribe la reacción de reducción del óxido de hierro (III).

La reacción de reducción es:



**6. ¿Por qué decimos que los metales alcalinos son los metales más reactivos? Indica cuál de todos ellos será el que presente mayor reactividad.**

La reactividad podemos asociarla, en general, a la mayor o menor tendencia a ceder electrones (o tomar electrones para los no metales). Como los metales alcalinos tienen como configuración electrónica  $ns^1$ , cediendo un solo electrón alcanzan la configuración de gas noble, proceso muy favorable energéticamente. De ahí que sean los metales más reactivos.

Por otro lado, y siguiendo este razonamiento, el cesio sería el metal que más fácilmente cede su electrón al estar más alejado del núcleo. Este metal sería, por tanto, el más reactivo.

**7. El francio es un elemento radiactivo con una vida media muy corta, lo que impide que pueda ser estudiado. ¿Podríamos predecir que, de existir libre, sería un líquido? ¿Por qué?**

A la vista de los datos de la tabla 2 del texto, sí. La razón deriva del hecho de que los puntos de fusión van disminuyendo a lo largo del grupo (tal y como permite justificar el enlace metálico). Por esto, y teniendo en cuenta el punto de fusión del elemento anterior en el grupo, el cesio, sería de esperar un valor inferior a 28 °C, que le «ubicarían» como un líquido.

**8. Justifica el estado de oxidación +1 y +2 de alcalinos y alcalinotérreos, respectivamente.**

La configuración electrónica en el estado fundamental de alcalinos y alcalinotérreos es  $ns^1$  y  $ns^2$ , respectivamente. Por tanto, tendrán tendencia a ceder uno y dos electrones, de ahí que sus estados de oxidación sean +1, para los alcalinos, y +2 para los alcalinotérreos.

**9. El sodio se obtiene industrialmente por electrólisis del NaCl fundido:**

**a) Escribe las semirreacciones que tendrán lugar en los electrodos de la celda electrolítica.**

**b) Calcula la masa de Na que se podrá obtener por dicho proceso a partir de 4 toneladas de cloruro de sodio, si el rendimiento de la operación es del 45%.**

a) Las semirreacciones que tienen lugar son:



b) Cada mol de NaCl proporciona un mol de Na; por tanto, se obtendrán:

$$\frac{4 \cdot 10^6 \text{ g NaCl}}{58,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{45}{100} = 30\,796 \text{ mol Na}$$

que equivalen a:

$$30\,796 \text{ mol} \times 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,08 \cdot 10^5 \text{ g Na}$$

**10. ¿A qué es debido el carácter reductor de los metales alcalinos y alcalinotérreos? ¿Qué elemento será más reductor, el Li o el Na? ¿Por qué?**

El concepto moderno de reductor va asociado al proceso por el cual una sustancia cede electrones. Este hecho es característico de los metales, ya que tienen bajas energías de ionización. Y, como estas, dentro de un mismo grupo, disminuyen con  $Z$ , se entiende que el Na sea un elemento más reductor que el Li.

**11. ¿Qué diferencia existe entre un metal de transición y uno representativo?**

En que los elementos de transición van ocupando el penúltimo nivel energético, subnivel  $(n - 1)d$ . Sin embargo, los elementos representativos van rellenando los orbitales de la capa de valencia, ya que tienen completos los anteriores niveles.

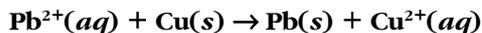
**12. ¿Por qué en algunos libros de texto no se considera metal de transición al Zn?**

Porque el cinc tiene completo el subnivel energético  $3d$ , y, por tanto, el tercer nivel energético. Este hecho le haría parecerse a los elementos representativos.

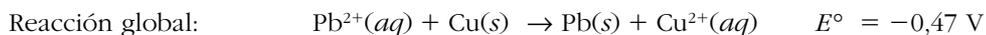
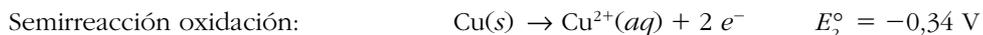
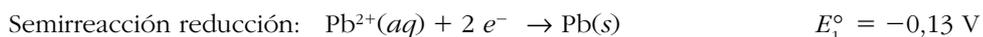
**13. Justifica por qué el Zn presenta un único estado de oxidación y el resto de los elementos de transición tienen varios.**

La razón estriba en la configuración electrónica del Zn, que tiene completo el tercer nivel energético, siendo su capa de valencia la 4.<sup>a</sup>. Ahora, solamente el Zn tiene tendencia a perder los dos electrones  $4s$ , dando el ion  $Zn^{2+}$  ( $n.o. = +2$ ).

**14. A partir de los potenciales estándar de reducción, predice la espontaneidad de la reacción:**



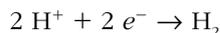
Teniendo en cuenta los valores de los potenciales estándar de reducción,  $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13$  V y  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$  V, tendríamos:



Al ser  $E < 0$ , la reacción no será espontánea.

**15. ¿Por qué solo algunos metales de transición reaccionan con el HCl desprendiendo  $H_2$ ?**

Porque para que se dé la reacción:

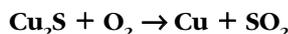


el metal ha de tener menor potencial de reducción que  $H^+/H_2$ .

La razón estriba en que un proceso es espontáneo solo si  $\Delta G < 0$ , es decir,  $E > 0$ . Para esto, el metal ha de oxidarse y, por tanto, debe tener menor potencial que el semisistema  $H^+/H_2$ .

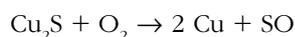
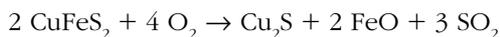
Es decir, todos los metales con potencial estándar de reducción negativo reaccionarán con los ácidos desprendiendo  $H_2$ .

16. El Cu es un elemento escaso en la corteza terrestre que se puede obtener de la calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ , según las siguientes ecuaciones:



A partir de las correspondientes ecuaciones ajustadas, calcula la masa de calcopirita necesaria para obtener 500 kg de Cu sabiendo que la riqueza de la mena en el mineral es del 45% y el rendimiento del 65%.

Las dos reacciones parciales ya ajustadas, y la global, son:



Esta última ecuación nos indica que necesitamos tantos moles de calcopirita como queramos obtener de Cu. Los 500 kg de Cu ( $500 \cdot 10^3$  g), equivalen a:

$$500 \cdot 10^3 \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,54 \text{ g}} = 7869 \text{ mol Cu}$$

Por tanto, si el rendimiento fuese del 100%, necesitaríamos 7869 moles de  $\text{CuFeS}_2$ , pero como el rendimiento es menor, debe reaccionar más cantidad. En concreto:

$$7869 \times \frac{100}{65} = 12106 \text{ mol CuFeS}_2$$

Esta cantidad equivale a:

$$12106 \text{ mol} \times \frac{183,4 \text{ g CuFeS}_2}{1 \text{ mol}} = 2,22 \cdot 10^6 \text{ g CuFeS}_2$$

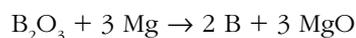
Pero el mineral solo tiene un 45% de riqueza; por tanto, necesitamos:

$$\frac{100 \text{ g mineral}}{45 \text{ g CuFeS}_2} = \frac{x}{2,22 \cdot 10^6 \text{ g}} ; x = 4,93 \cdot 10^6 \text{ g}$$

17. ¿Por qué el boro puede presentar el estado oxidación  $-3$  y, sin embargo, el resto de los elementos del grupo no?

Un estado de oxidación negativo indica que estamos ante un elemento con carácter de no metal. Como este aspecto disminuye hacia la izquierda y hacia abajo, a medida que pasamos de B a Al, etc., la tendencia a tomar electrones, y dar un ion monoatómico negativo, no es favorable.

18. El boro se puede obtener por reducción de su óxido con magnesio. Escribe las respectivas semirreacciones de oxidación y de reducción.

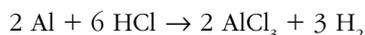


Semirreacción de reducción:  $\text{B}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{B}$

Semirreacción de oxidación:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$

- 19. El Al reacciona con el HCl para dar AlCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>. Justifica si se trata de una reacción ácido-base o de un proceso redox. A continuación, calcula el volumen de H<sub>2</sub> (g), medido a 720 mmHg y 20 °C, que se desprenderá al reaccionar 10 g de Al con la cantidad suficiente de HCl. El rendimiento de la reacción es del 65%.**

La reacción ajustada es:



Vemos que el aluminio pasa de  $n.o. = 0$  a  $n.o. = +3$ , y el hidrógeno de  $n.o. = +1$  (en el HCl) a  $n.o. = 0$  (en el H<sub>2</sub>). Es, por tanto, un proceso redox.

Por otro lado, los 10 g de Al equivalen a:

$$10 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{27,0 \text{ g}} = 0,37 \text{ mol Al}$$

que, si el rendimiento fuese del 100%, darían:

$$0,37 \text{ mol Al} \times \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol Al}} = 0,56 \text{ mol H}_2$$

al ser solo del 65%, en realidad se desprenden:

$$0,56 \text{ mol} \times \frac{65}{100} = 0,364 \text{ mol H}_2$$

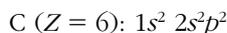
Suponiendo un comportamiento ideal,  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , dicha cantidad ocupa un volumen de:

$$\frac{720}{760} \text{ atm} \times V \text{ L} = 0,364 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}$$

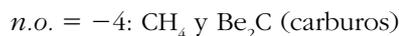
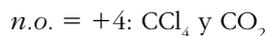
de donde:  $V = 9,2 \text{ L}$ .

- 20. Justifica los estados de oxidación  $-4$  y  $+4$  del carbono. Escribe la fórmula (y el nombre) de dos compuestos de carbono para cada uno de dichos estados de oxidación.**

El C, debido a su configuración electrónica:



forma enlaces covalentes con otros elementos, donde puede «ceder» cuatro electrones; en realidad, compartirlos con un átomo más electronegativo que él (por ejemplo, el Cl). Por otro lado, puede «tomar» electrones; es decir, compartirlos con un átomo menos electronegativo que él (por ejemplo, el H). Ejemplos:



- 21. Explica brevemente el tipo de enlace que es de esperar en el C y el Si.**

Por su situación en el Sistema Periódico es de esperar que formen en sus combinaciones binarias enlace covalente (salvo el C en los carburos metálicos, que presenta enlace iónico). Asimismo, el C presenta enlace covalente en sustancias como el grafito y el diamante.

**22. ¿Qué significa que el grafito y el diamante son variedades alotrópicas del carbono?**

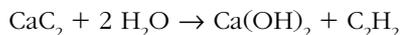
Que son sustancias constituidas por el mismo tipo de átomos pero con distinta estructura.

En el caso del C diamante son redes cristalinas tridimensionales, mientras que en el C grafito son láminas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals.

**23. El carburo de calcio,  $\text{CaC}_2$  (un carburo metálico), reacciona con el agua para dar hidróxido de calcio y acetileno.**

**Calcula los litros de acetileno que se desprenderán, medidos a 20 °C y 690 mmHg, cuando reaccionen 150 g de carburo con la cantidad suficiente de agua.**

La reacción química ajustada es:



Como la masa del  $\text{CaC}_2$  es 64,1 g/mol, los 150 g equivalen a:

$$150 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{64,1 \text{ g}} = 2,34 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_2$$

que, según la ecuación química, proporcionarán (si el rendimiento es del 100%) igual número de moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Suponiendo un comportamiento ideal,  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , dicha cantidad ocupará un volumen (en las condiciones dadas de  $p$ ,  $T$ ) igual a:

$$\frac{690}{760} \text{ atm} \times VL = 2,34 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}$$

de donde:  $V = 61,9 \text{ L}$  de  $\text{C}_2\text{H}_2$

**24. El silicio se presenta en la naturaleza en forma de sílice,  $\text{SiO}_2$ . ¿Por qué decimos que es una sustancia covalente donde las partículas constituyentes son átomos y no moléculas?**

Porque forma una red tridimensional y, por tanto, no existen moléculas individuales.

La fórmula,  $\text{SiO}_2$ , es una fórmula empírica que representa la relación existente entre Si y O.

**25. ¿Por qué el nitrógeno no puede presentar covalencia 5 y, sin embargo, el fósforo sí?**

Porque el N no tiene orbitales  $d$  próximos energéticamente que le permitan proporcionar un  $e^- 2s$  a dicho subnivel (sería a otro nivel energético  $n = 3$ ).

Por tanto, solamente tendría tres electrones desapareados, dando su covalencia típica: tres.

**26. Explica brevemente la inercia química del  $\text{N}_2$ .**

La molécula de nitrógeno está formada por dos átomos de nitrógeno unidos entre sí por un triple enlace:



Esta unión tan intensa origina que sea poco favorable energéticamente romper enlaces y formar otros nuevos (reacción química).

**27. Justifica el aumento del carácter metálico al pasar del nitrógeno al bismuto en la Tabla Periódica.**

En ese sentido aumenta la distancia de los electrones de la capa de valencia al núcleo. Por tanto, será más fácil cederlo, característica de un metal.

**28. Explica brevemente por qué en la tabla 8 del texto no aparece el punto de ebullición del arsénico.**

Porque sublima.

**29. Los elementos N y Cl tienen la misma electronegatividad; sin embargo, el Cl<sub>2</sub> es mucho más reactivo que el N<sub>2</sub>. ¿A qué puede ser debida esta diferencia en su comportamiento químico?**

A los enlaces en la molécula. La molécula de N<sub>2</sub> presenta un triple enlace nitrógeno-nitrógeno,  $\text{N}\equiv\text{N}$ , mientras que la de Cl<sub>2</sub> tiene un enlace sencillo  $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}:$ .

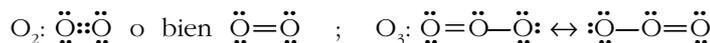
Por tanto, como en la molécula de cloro es más fácil romper enlaces para formar otros nuevos (reacción química), este elemento será mucho más reactivo.

**30. ¿Por qué el oxígeno, O<sub>2</sub>, es un gas, y, sin embargo, el azufre, S<sub>8</sub>, es un sólido en condiciones ambientales?**

En sustancias moleculares, la intensidad de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals aumenta con el tamaño (masa y volumen). Por eso, el S<sub>8</sub> al ser una molécula muy voluminosa será un sólido, y el O<sub>2</sub>, un gas.

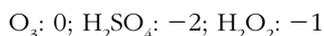
**31. ¿Cuáles son las formas alotrópicas del oxígeno? Escribe sus respectivas fórmulas de Lewis.**

Son el dióxígeno, O<sub>2</sub>, y el ozono, O<sub>3</sub>. Sus fórmulas de Lewis son:

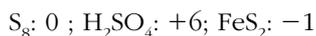


**32. Indica el estado de oxidación del oxígeno y el azufre en las siguientes especies químicas: O<sub>3</sub>, S<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>.**

Estado de oxidación del oxígeno en:



Estado de oxidación del azufre en:



**33. En la destilación fraccionada del aire líquido, ¿qué sustancia se obtendrá primero, el oxígeno o el nitrógeno? Utiliza las tablas 8 y 9 que se facilitan en esta unidad.**

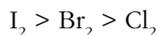
Se obtendrá el componente más volátil, es decir, aquel que tenga el punto de ebullición más bajo. Teniendo en cuenta los datos de las tablas, se obtendrá primero el nitrógeno (p.e. = -196 °C frente a 183 °C del O<sub>2</sub>).

**34. La variación de las energías de enlace para cloro, bromo y yodo es:**



**mientras que sus puntos de ebullición siguen el orden inverso. Justifica este hecho.**

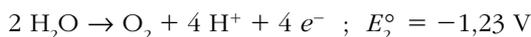
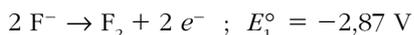
Al ser sustancias moleculares apolares, las fuerzas intermoleculares son de dispersión (o de London), que crecen con el volumen molecular. De ahí que de mayor a menor, el valor del punto de ebullición sea:



Sin embargo, las energías del enlace covalente aumentan al incrementarse el solapamiento de las nubes electrónicas, que aumenta en sentido opuesto, al estar más cerca los átomos que se unen (por ser más pequeños).

**35. ¿Por qué el flúor gaseoso no puede obtenerse por electrólisis de NaF acuoso?**

Porque es tan oxidante que antes se oxidaría el agua:



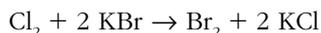
Por tanto, en el ánodo se recogería  $\text{O}_2$  y no  $\text{F}_2$ .

**36. Clasifica, según el tipo de enlace, los siguientes compuestos de flúor: KF, HF,  $\text{F}_2$ .**

- KF: enlace iónico: metal (K)—no metal (F).
- HF: enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo de F.
- $\text{F}_2$ : enlace covalente sencillo y apolar, entre los dos átomos de F.

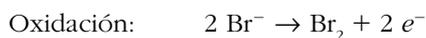
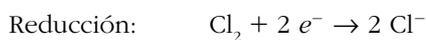
**37. El  $\text{Br}_2$  se puede obtener por reacción del  $\text{Cl}_2$  con KBr. Escribe y ajusta la correspondiente reacción química, justificando si es o no un proceso redox. En caso afirmativo, escribe las correspondientes semirreacciones de oxidación y de reducción.**

La reacción global ajustada es:



Es un proceso redox, ya que hay dos elementos que experimentan una variación en el número de oxidación (*n.o.*). El Cl pasa de *n.o.* = 0, en el  $\text{Cl}_2$ , a *n.o.* = -1, en el KCl. El Br pasa de *n.o.* = -1, en el KBr, a *n.o.* = 0, en el  $\text{Br}_2$ .

Las dos semirreacciones son:

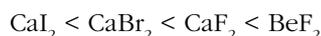


**38. Ordena, según su punto de fusión creciente, las siguientes sustancias, justificando la respuesta:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ .**

Todas las sustancias son sólidos iónicos, donde, en una primera aproximación, podemos considerar que la energía reticular, responsable de los puntos de fusión, depende de:

- Carga de iones.
- Tamaño de los iones.

Por tanto, como en todos ellos el producto de las cargas, en valor absoluto, es el mismo, va a decidir el tamaño de los iones. Según este hecho, el orden pedido será:

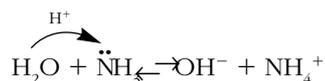


**39. Razona el tipo de enlace que tendrán las siguientes sustancias:  $\text{NaH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ .**

- $\text{NaH}$ : es un hidruro metálico, con enlace iónico entre un metal, el Na, y un no metal, el H.
- $\text{HCl}$ : es una sustancia que presenta un enlace covalente fuertemente polarizado hacia el átomo más electronegativo, el cloro.
- $\text{H}_2$ : es una sustancia molecular con enlace covalente sencillo, apolar, entre los dos átomos de H.

**40. El  $\text{NH}_3$  se comporta como una base frente al agua. Escribe la correspondiente reacción química, indicando el tipo de enlace presente en el ion  $\text{NH}_4^+$  así como la geometría de esta especie.**

La reacción ácido-base, según la teoría de Brömsted-Lowry, es:



La unión entre el  $\text{H}^+$  y el  $\text{NH}_3$  tiene lugar mediante un enlace covalente coordinado dativo, donde el par de electrones del enlace lo aporta el átomo de N (su par no enlazante). La estructura de Lewis del ion amonio es:



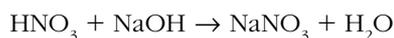
Como el N está rodeado de cuatro zonas de alta densidad electrónica, unidas a los cuatro átomos de H, el ion amonio tendrá geometría tetraédrica.

**41. Escribe dos reacciones del ácido nítrico, en las que actúe, en una de ellas, como oxidante, y en la otra, como ácido.**

El ácido nítrico como oxidante:



El ácido nítrico como ácido:



## Problemas de Selectividad

1. a) Los únicos elementos de los metales de transición que presentan carga +1 en sus iones son Cu, Ag y Au. Explica este hecho.

b) Justifica el hecho de que la covalencia del flúor sea 1 y la del cloro pueda ser 1, 3, 5 y 7.

**Datos:** Números atómicos: Cu = 29; Ag = 47; Au = 79; F = 9; Cl = 17.

*Propuesto en Extremadura, en 2006*

a) La configuración electrónica de los tres metales, que pertenecen al grupo 11 (o IB) del Sistema Periódico, incumple el Principio de Construcción Progresiva (regla de  $n + l$  o de Möller), porque se completa el subnivel  $d$  y queda semilleno el último subnivel  $s$ :

Cu ( $Z = 29$ ): [Ar]  $3d^{10} 4s^1$

Ag ( $Z = 47$ ): [Kr]  $4d^{10} 5s^1$

Au ( $Z = 79$ ): [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

Por tanto, en todos los casos, queda un electrón solitario externo que, al perderse, origina un catión monovalente. Los cationes formados,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^+$ , aunque no alcanzan la configuración electrónica de gas noble, son bastante estables, ya que tienen completos todos los subniveles ocupados. Esta situación no se da en ningún otro metal de transición.

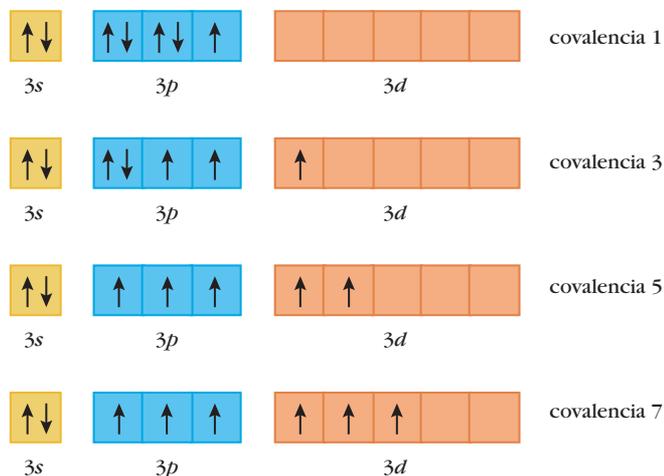
La covalencia indica cuántos enlaces covalentes forma un átomo, lo cual está íntimamente relacionado con el número de electrones de valencia desapareados que posee. En su estado fundamental, F y Cl tienen un único electrón desapareado y su covalencia debería de ser exclusivamente 1:

F ( $Z = 9$ ):  $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl ( $Z = 17$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Pero, mientras que el F no tiene orbitales vacíos próximos energéticamente (los más cercanos estarían en el siguiente nivel energético,  $3s$ ), el Cl tiene el subnivel  $3d$  vacío y relativamente próximo en términos energéticos.

Esto significa que con un pequeño aporte de energía desde el exterior, se pueden promocionar 1, 2 ó 3 electrones hasta el citado subnivel, dando las covalencias 3, 5 y 7, respectivamente. La siguiente figura aclara lo anteriormente expuesto:



**2. Determina el volumen de oxígeno, recogido a 25 °C y 1 atm de presión, obtenido a partir de 14,2 g de  $\text{KClO}_3$  a través de la reacción:**



**Datos: Masas molares: K = 39,1 g/mol; Cl = 35,5 g/mol; O = 16,0 g/mol;**

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

*Propuesto en Aragón, en 2006*

La ecuación química ajustada que describe la descomposición del clorato de potasio,  $\text{KClO}_3$ , es:



e indica que por cada mol de  $\text{KClO}_3$  que se descompone, se obtienen 1,5 mol de  $\text{O}_2$ . Teniendo en cuenta la masa molar del clorato de potasio, 122,6 g/mol, la cantidad de  $\text{O}_2$  que se desprende vale:

$$\frac{1 \text{ mol KClO}_3}{1,5 \text{ mol O}_2} = \frac{122,6 \text{ g KClO}_3}{1,5 \text{ mol O}_2} = \frac{14,2 \text{ g}}{x}$$

$$x = 0,174 \text{ mol de O}_2$$

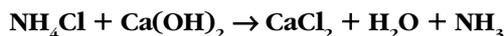
Suponiendo comportamiento ideal para el  $\text{O}_2$ , podemos aplicar la ecuación general de los gases perfectos,  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , por lo que el volumen recogido de este gas será:

$$1 \text{ atm} \times V = 0,174 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 25) \text{ K}$$

de donde:  $V = 4,25 \text{ L de O}_2$ .

## Actividades del interior de la unidad

1. En el laboratorio, el amoníaco se puede obtener mediante la siguiente reacción (sin ajustar):

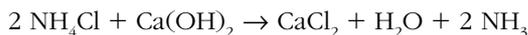


a) ¿Por qué en la industria no se sigue esta reacción?

b) Calcula las masas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  necesarias para obtener 10 t de  $\text{NH}_3$ .

a) Las materias primas,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , son más caras y su uso requeriría instalaciones más complejas.

b) La reacción ajustada es:



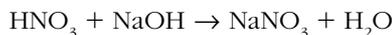
Tendremos:

$$\frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_3} = \frac{1 \times 53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \times 17 \text{ g NH}_3} = \frac{x}{10 \times 10^6} ; x = 31,47 \text{ t NH}_4\text{Cl}$$

$$\frac{1 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol NH}_3} = \frac{1 \times 74 \text{ g Ca}(\text{OH})_2}{2 \times 17 \text{ g NH}_3} = \frac{y}{10 \times 10^6} ; y = 21,76 \text{ t Ca}(\text{OH})_2$$

2. El  $\text{HNO}_3$  puede actuar como ácido fuerte, como agente oxidante o como agente nitrante (en las reacciones de sustitución de los hidrocarburos aromáticos). Escribe un ejemplo de cada tipo de reacción, nombrando todas las sustancias que intervengan.

Como ácido fuerte:



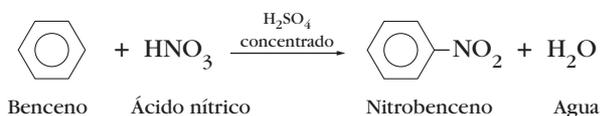
Ácido      Hidróxido      Nitrato      Agua  
nítro      de sodio      de sodio

Como agente oxidante:

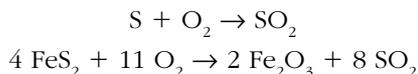


Yodo      Ácido      Ácido      Dióxido de      Agua  
            nítrico      yódico      nitrógeno

Como agente nitrante:



### 3. Escribe y ajusta las reacciones químicas indicadas en la etapa 1 de fabricación de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



### 4. Busca en la bibliografía adecuada datos de producción anual de $\text{H}_2\text{SO}_4$ y aplicaciones.

[Fuente: INE]

El ácido sulfúrico es una de las sustancias más importantes que existen hoy en día en la sociedad. Tal es así que el nivel de producción de esta sustancia es indicativo del desarrollo industrial de un país. Esto es debido a que posee un sinnúmero de aplicaciones. La principal de ellas, es la obtención de ácido fosfórico, materia prima de fertilizantes y detergentes, y a ella va dirigida más del 60% de la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Otros usos del ácido sulfúrico son:

- Reactivo y medio disolvente en numerosos procesos de síntesis orgánica.
- Disolvente de muestras tales como metales, óxidos metálicos y compuestos orgánicos.
- Fabricación de fertilizantes, pinturas, pigmentos y explosivos.
- En la industria textil se emplea para el proceso de blanqueo y la eliminación de impurezas metálicas en telas.
- Refinamiento del crudo de petróleo.
- Electrolito en pilas y baterías, muy comúnmente usado en las baterías de los automóviles.
- Agente desatascador de tuberías de plástico de uso doméstico e industrial, por su capacidad para disolver impurezas de todo tipo.

En cuanto a la producción mundial de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en la actualidad, el primer país productor de ácido sulfúrico es China, resultado del fuerte crecimiento en los últimos diez años de este país. Así, mientras que su producción creció en dicho período casi un 11%, en EE.UU., que es el siguiente productor, disminuyó un 1,7%.

Los datos de producción del año 2007 son:

China: 53,9 millones de toneladas.

[Fuente: *China National Chemical Information Center*];

EE.UU.: 36,6 millones de toneladas.

[Fuente: *Department of Commerce, Bureau of the Census, U.S.*];

Japón: 7,1 millones de toneladas.

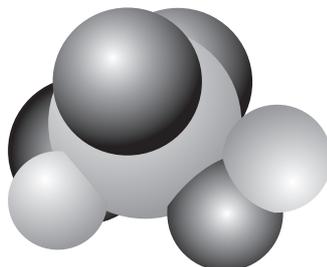
[Fuente: *Ministry of Economy, Trade&Industry*];

Canadá: 3,8 millones de toneladas.

[Fuente: *Statistics Canada*];

Europa: 11,4 millones de toneladas.

[Fuente: *European Union, National Government Statistics Offices*].



Molécula de ácido sulfúrico

### 5. Calcula el porcentaje de C que hay en 100 g de una gasolina de 98 octanos.

Una gasolina de 98 octanos estaría formada por un 98% de isooctano (2,2,4-trimetilpentano) y un 2% de *n*-heptano, de fórmulas moleculares  $C_8H_{18}$  y  $C_7H_{16}$ , respectivamente. Por tanto, 100 g de esta gasolina contendría 98 g de  $C_8H_{18}$  y 2 g de  $C_7H_{16}$ .

Tendremos:

$$\frac{98 \text{ g de } C_8H_{18}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,86 \text{ mol } C_8H_{18} \left\{ \begin{array}{l} 0,86 \times 8 = 6,88 \text{ mol C} \\ 0,86 \times 18 = 15,48 \text{ mol H} \end{array} \right.$$
$$\frac{2 \text{ g de } C_7H_{16}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,02 \text{ mol } C_7H_{16} \left\{ \begin{array}{l} 0,02 \times 7 = 0,14 \text{ mol C} \\ 0,02 \times 16 = 0,32 \text{ mol H} \end{array} \right.$$

Por tanto, hay:

$$(6,88 + 0,14) \text{ mol} \times 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 84,2 \text{ g C}$$

que, al estar sobre 100 g, dan un porcentaje del 84,2%.

### 6. En el proceso de refino se elimina azufre. ¿Por qué decimos que es un compuesto indeseable? (Consulta lo expuesto en el epígrafe 7 de esta unidad).

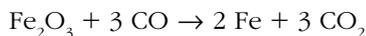
Porque la posterior combustión del hidrocarburo originaría, entre otros productos, dióxido de azufre, gas indeseable por: 1.º ser tóxico; 2.º ser uno de los responsables de la lluvia ácida.

### 7. Se introduce en un alto horno 2 t de un mineral de hematita que contiene un 35% de óxido de hierro (III). La combustión incompleta del coque produce CO, que actúa como reductor. A partir de la reacción global de reducción del $Fe_2O_3$ , calcula la masa de hierro fundido que se obtiene si el rendimiento del proceso es del 65%.

2 t de hematita,  $Fe_2O_3$ , al 35% de pureza contienen:

$$2 \cdot 10^6 \text{ g} \times \frac{35}{100} = 7 \cdot 10^5 \text{ g } Fe_2O_3 \text{ puro}$$

La reacción de reducción es:



Teniendo en cuenta las masas molares del  $Fe_2O_3$  y Fe, 159,7 g/mol y 55,85 g/mol, respectivamente, podemos escribir:

$$\frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{1 \text{ mol Fe}} = \frac{1 \times 159,7 \text{ g } Fe_2O_3}{2 \times 55,85 \text{ g Fe}} = \frac{7 \cdot 10^5}{x} ; x = 4,896 \cdot 10^5 \text{ g Fe}$$

Pero esta masa se obtendría con un rendimiento del 100%; al ser solo del 65%, en realidad se forman:

$$\frac{100\%}{4,896 \cdot 10^5} = \frac{65}{y} ; y = 3,182 \cdot 10^5 \text{ g Fe (318,2 t)}$$

### 8. Los poliésteres y las poliamidas son polímeros muy utilizados en la industria textil. Indica si son homopolímeros o copolímeros.

Son copolímeros, formados por dos monómeros: ácido y alcohol, en el caso de los poliésteres; y ácido y amina, en el caso de las poliamidas.

**9. Calcula el porcentaje de nitrógeno que tiene el propenonitrilo,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ .**

A partir de la masa molecular del propenonitrilo, 53 u, calculamos la proporción de nitrógeno:

$$\frac{14 \text{ u}}{53 \text{ u}} = 0,2642 \times 100 = 26,42\%$$

**10. El cloruro de polivinilo, PVC, está formado, aproximadamente, por 5 000 unidades del monómero,  $\text{ClCH}=\text{CH}_2$ . Calcula su masa molecular.**

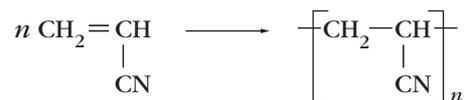
Calculamos la masa de ese monómero:  $35,453 + 2 \times (12) + 3 = 62,453 \text{ g}$

Puesto que el PVC está formado por 5 000 unidades de monómero, su masa molecular será:

$$5\,000 \times 62,453 \text{ g} = 312\,265 \text{ g}$$

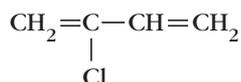
**11. Un polímero muy utilizado en la industria textil es el poliacrilonitrilo, cuyo monómero es el propenonitrilo,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ . Escribe la correspondiente reacción de polimerización.**

Propenonitrilo:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ . La reacción de polimerización es:

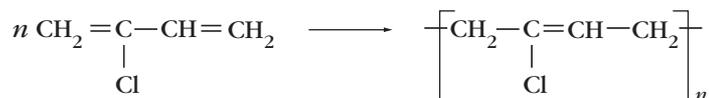


**12. El neopreno es un polímero que se obtiene a partir del cloropreno, 2-cloro-1,3-butadieno. Escribe la reacción de polimerización, sabiendo que sigue un proceso semejante al que experimenta el isopreno para dar el caucho.**

El 2-cloro-1,3 butadieno tiene la fórmula:

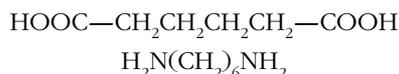


La reacción de polimerización será:

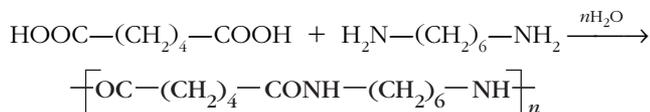


**13. El nailon-66 es una poliamida típica que se puede obtener en el laboratorio por condensación entre el ácido adípico (ácido hexanodioico) y la hexametilendiamina. Escribe la correspondiente reacción de polimerización.**

Las fórmulas del ácido adípico y la hexametilendiamina son, respectivamente:



La reacción de polimerización es:



## Actividades del final de la unidad

### 1. ¿Cuáles son las principales materias primas de la industria química?

Gases que componen el aire, el agua, algunos minerales y metales nativos.

### 2. La aplicación de un proceso de laboratorio a la industria requiere tener en cuenta una serie de hechos. Expón cuatro de ellos que se consideren relevantes.

Entre otros, podemos señalar:

- a) El coste de la materia prima y su transporte.
- b) Los procesos previos a su transformación química.
- c) Los recursos humanos.
- d) La gestión de los residuos y la emisión de contaminantes.

### 3. ¿Qué diferencia hay entre un proceso químico industrial y uno que se lleva a cabo en el laboratorio?

Existen marcadas diferencias entre un proceso de laboratorio y uno industrial. Los más relevantes son:

- Las condiciones de reacción, especialmente la temperatura, la presión y el uso de catalizadores.
- Las cantidades a utilizar; unos gramos en el laboratorio y toneladas en la industria.
- El coste de los reactivos es fundamental en la industria, por las cantidades que manejan, y, sin embargo, es un aspecto poco relevante, en general, en el laboratorio.

### 4. Describe con detalle las etapas de puesta en marcha de una de estas industrias, de acuerdo con las siete etapas descritas en el texto.

Respuesta abierta, orientada según el esquema estudiado en la lección.

### 5. ¿Por qué en la industria química es tan importante el uso de catalizadores?

Un aspecto de especial relevancia en la industria es el tiempo en el que se desarrolla el proceso, ya que permite hacer rentable el producto. De ahí la necesidad de emplear catalizadores, que, como sabemos, aumentan la velocidad de la reacción.

### 6. Nombra cuatro sustancias que presenten especial interés en la industria, indicando los procesos químicos que permiten obtenerlas.

Cuatro sustancias de especial relevancia son: ácido sulfúrico, amoníaco, ácido nítrico y cloro. Los procesos para obtenerlas son:

**Ácido sulfúrico.** Método de contacto, que consta de tres etapas:

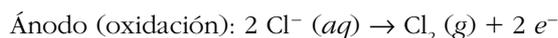
- 1.<sup>a</sup>) Obtención de  $\text{SO}_2$  por combustión de azufre o tostación de sulfuros.
- 2.<sup>a</sup>) Oxidación catalítica del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ .
- 3.<sup>a</sup>) Absorción del  $\text{SO}_3$  en ácido sulfúrico concentrado.

**Amoniaco.** Síntesis directa a partir de sus elementos siguiendo el método Haber.

**Ácido nítrico.** Método Ostwald, que consta de tres etapas:

- 1.<sup>a</sup>) Oxidación catalítica del amoniaco a óxido nítrico.
- 2.<sup>a</sup>) Oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno.
- 3.<sup>a</sup>) Reacción del dióxido de nitrógeno con agua caliente para dar ácido nítrico.

**Cloro.** Electrólisis de cloruro de sodio disuelto en agua:

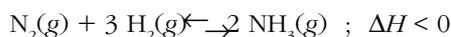


**7. Comenta la posibilidad de que una industria tenga dos instalaciones contiguas: una instalación dedicada a producir amoniaco y otra a producir ácido nítrico.**

No sería una situación óptima, ya que el amoniaco es el punto de partida para la obtención del ácido nítrico. Deberían estar en una única instalación para, así, reducir costes.

**8. Indica las condiciones de presión y temperatura a las que se trabaja en la industria para obtener amoniaco.**

La síntesis del amoniaco, a partir de sus elementos, es una reacción exotérmica descrita por:



El principio de Le Châtelier nos indica que debería trabajarse a altas presiones y bajas temperaturas. Sin embargo, este último aspecto conlleva una velocidad de formación del producto muy baja. Por eso, hay que llegar a una situación de «compromiso» entre los aspectos termodinámicos, que requieren bajas temperaturas, y los cinéticos, favorecidos por altas temperaturas.

La solución es el uso de catalizadores y temperaturas razonablemente altas: 400-600 °C.

**9. La siguiente tabla nos da el porcentaje de conversión en amoniaco de una mezcla de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, según las condiciones de presión y temperatura:**

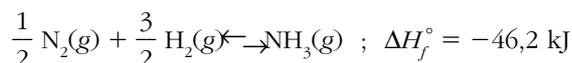
$P$ (atm) \ $T$ (°C)	25	50	100	200	400
100	92	95	97	98	99
200	64	74	82	89	95
300	27	40	53	67	80
400	9	15	25	39	55
500	3	6	11	18	32

**Predice cuál será el rendimiento máximo de obtención de amoníaco en las condiciones en las que trabaja la industria.**

La industria trabaja a presiones entre 150 y 300 atm y temperaturas en el intervalo de 400-600 °C. En estas condiciones, es previsible un rendimiento máximo del 45%,  $t = 400\text{ °C}$  y  $p = 300\text{ atm}$ .

**10. Sabiendo que la entalpía de formación estándar del amoníaco es  $-46,2\text{ kJ/mol}$ , calcula la energía desprendida al sintetizarse 1 g de esta sustancia.**

La reacción es:



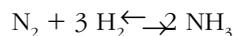
Por tanto, será:

$$\frac{1\text{ mol NH}_3}{46,2\text{ kJ}} = \frac{17\text{ g NH}_3}{46,2\text{ kJ}} = \frac{1\text{ g}}{x} ; x = 2,72\text{ kJ}$$

**11. Un reactor de síntesis de amoníaco debe producir al día 500 t de dicha sustancia. Suponiendo que el nitrógeno se obtiene del aire, calcula el volumen de aire necesario.**

**Dato: composición volumétrica del aire: 78% de  $\text{N}_2$ .**

El amoníaco se obtiene según la ecuación:



Las 500 t ( $5 \cdot 10^8\text{ g}$ ) de  $\text{NH}_3$  equivalen en moles a:

$$\frac{5 \cdot 10^8\text{ g}}{17\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,94 \cdot 10^7\text{ mol NH}_3$$

Que, según la ecuación ajustada, necesitarán:

$$\frac{2,94 \cdot 10^7\text{ mol}}{2} = 1,47 \cdot 10^7\text{ mol N}_2$$

Suponiendo unas condiciones normales, dato que debería haber recogido el enunciado, el volumen será:

$$1,47 \cdot 10^7\text{ mol} \times \frac{22,4\text{ L}}{1\text{ mol}} = 3,29 \cdot 10^8\text{ L N}_2$$

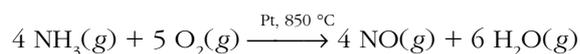
Teniendo en cuenta la composición volumétrica del aire, tendremos:

$$\frac{78\text{ L N}_2}{100\text{ L aire}} = \frac{3,29 \cdot 10^8}{V} ; V = 4,22 \cdot 10^8\text{ L de aire}$$

**12. Describe, mediante las correspondientes ecuaciones químicas, las tres etapas básicas de obtención del ácido nítrico.**

Las tres etapas básicas para obtener  $\text{HNO}_3$  siguiendo el método Ostwald son:

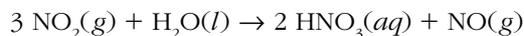
1.ª) Oxidación del  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$ :



2.<sup>a</sup>) Oxidación del NO a NO<sub>2</sub>:



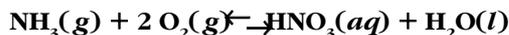
3.<sup>a</sup>) Reacción del NO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O:



**13. En el método Ostwald de obtención del ácido nítrico se sabe que la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno es un proceso exotérmico. Justifica si el proceso debe llevarse a cabo a alta o a baja temperatura.**

Si el proceso es exotérmico, el principio de Le Châtelier indica que la reacción de formación del NO<sub>2</sub> debería llevarse a cabo a baja temperatura; así, se aumentaría el rendimiento. Otro aspecto a tener en cuenta sería que, en esas condiciones, la velocidad de formación sería muy lenta.

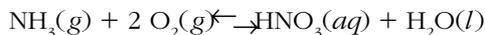
**14. El ácido nítrico se obtiene mediante la reacción:**



**Calcula la masa de ácido nítrico que puede obtenerse a partir de 1 t de amoníaco si el rendimiento de la reacción es del 75%. ¿Qué volumen de aire será necesario?**

**Dato: composición volumétrica de oxígeno en el aire: 21% de O<sub>2</sub>**

La ecuación ajustada es:



y nos indica que, si el rendimiento fuese del 100%, cada mol de NH<sub>3</sub> originaría la misma cantidad de HNO<sub>3</sub>; pero, al ser del 75%, de HNO<sub>3</sub> se formará:

$$\frac{10^6 \text{ g NH}_3}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{75}{100} = 4,41 \cdot 10^4 \text{ mol HNO}_3$$

Por otro lado, cada mol de NH<sub>3</sub> necesitará doble cantidad de O<sub>2</sub>; por tanto, serán necesarios:

$$\frac{10^6 \text{ g NH}_3}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol NH}_3} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ mol O}_2$$

Puesto que el enunciado no indica las condiciones de presión y temperatura, supondremos condiciones normales. Por tanto, el volumen de O<sub>2</sub> será:

$$1,18 \cdot 10^5 \text{ mol} \times \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 2,64 \cdot 10^6 \text{ L O}_2$$

Que, teniendo en cuenta la composición volumétrica del aire, requerirán:

$$\frac{21 \text{ L O}_2}{100 \text{ L aire}} = \frac{2,64 \cdot 10^6}{V} ; V = 1,26 \cdot 10^7 \text{ L aire}$$

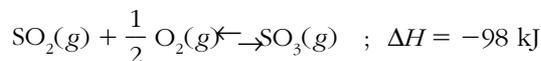
**15. Conociendo la entalpía de la reacción:**



$$\Delta H = -98 \text{ kJ/mol}$$

**Indica cómo influyen en el proceso la variación de la presión y de la temperatura.**

El equilibrio:

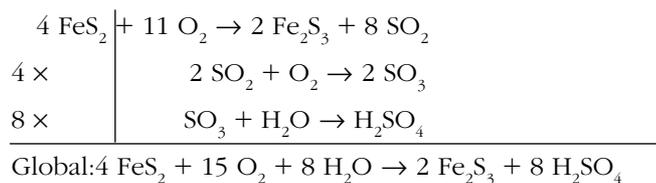


es un proceso exotérmico que transcurre con disminución en el número de moles o de moléculas.

Por tanto, si queremos aumentar el rendimiento en la formación de productos, el proceso debe tener lugar a bajas temperaturas y altas presiones (principio de Le Châtelier). Si, por el contrario, lo que interesa son los reactivos, deberemos trabajar a altas temperaturas y bajas presiones.

**16. Calcula la cantidad de ácido sulfúrico que se puede conseguir en el proceso industrial de obtención de esta sustancia a partir de una tonelada de pirita (que tiene un 75% de FeS<sub>2</sub>), si el rendimiento del proceso global es del 80%.**

Las etapas de obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto partiendo de pirita son:



La ecuación global ajustada nos indica que de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtiene doble cantidad (en moles) que la que hubiese de FeS<sub>2</sub>. De pirita pura hay:

$$10^6 \text{ g} \times \frac{75}{100} = 7,5 \cdot 10^5 \text{ g}$$

que equivalen a:

$$7,5 \cdot 10^5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{119,85 \text{ g}} = 6258 \text{ moles FeS}_2$$

Si el rendimiento fuese del 100%, se obtendrían:

$$6258 \text{ mol FeS}_2 \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol FeS}_2} = 12516 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

pero como solo es del 80%, se formarán:

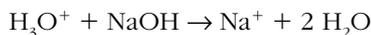
$$12516 \times \frac{80}{100} = 10013 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Si queremos expresarlo en masa, será:

$$10013 \times \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 981,3 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$$

- 17. Una planta química produce al día 50 000 L de aguas residuales con pH = 2. ¿Qué masa de hidróxido de sodio es necesaria para neutralizar dicha cantidad de agua?**

La reacción de neutralización sería:



Si el agua residual tiene pH = 2, será:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$

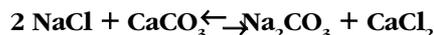
Es decir, cada litro de agua residual contiene 0,01 mol de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , luego:

$$0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 50\,000 \text{ L} = 500 \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+$$

que, según la ecuación ajustada, necesitarán igual cantidad de NaOH. Como la masa molar de NaOH es 40 g/mol, tendremos:

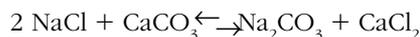
$$500 \text{ mol NaOH} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20\,000 \text{ g (20 kg) NaOH}$$

- 18. El proceso global del método Solvay queda reflejado en la siguiente ecuación química:**



**Suponiendo un rendimiento del 35%, calcula la masa de cloruro de sodio necesaria para obtener 1 t de carbonato sódico.**

La ecuación ajustada es:



y nos indica que cada mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesita doble cantidad de NaCl. Como la masa molar del carbonato de sodio es 106 g/mol, 1 t equivale a:

$$10^6 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{106 \text{ g}} = 9\,434 \text{ mol}$$

Si el rendimiento fuese del 100%, esta cantidad obligaría a utilizar  $9\,434 \times 2 = 18\,868$  mol de NaCl, pero como el rendimiento es del 35%, hace falta «poner» más:

$$\frac{100 \text{ mol}}{35 \text{ mol}} = \frac{x}{18\,868 \text{ mol}} ; x = 53\,909 \text{ mol NaCl}$$

Dicha cantidad equivale, en gramos, a:

$$53\,909 \text{ mol} \times 58,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3\,150\,981 \text{ g} \approx 3\,151 \text{ kg}$$

- 19. Indica las etapas de tratamiento del petróleo y explica, brevemente, en qué consiste cada una de ellas.**

Las etapas son: *a)* fraccionamiento, *b)* craqueo, *c)* craqueo catalítico y *d)* refino. Consúltese el libro de texto para ver en qué consiste cada una.

## 20. Expón brevemente la diferencia entre metalurgia y siderurgia.

La metalurgia es la ciencia de la extracción de los metales a partir de sus minerales. Si el metal que se desea obtener es hierro, la ciencia se denomina siderurgia.

## 21. Define brevemente los siguientes conceptos: a) mena; b) ganga; c) tostación; d) calcinación; e) aluminotermia.

a) *Mena*: mineral cuya concentración en el metal deseado es suficiente para que su extracción sea rentable.

b) *Ganga*: parte de la mena que no tiene interés.

c) *Tostación*: proceso químico que consiste en calentar un mineral para convertirlo en óxido.

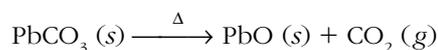
d) *Calcinación*: proceso químico mediante el cual, y por calefacción intensa, se descomponen algunos minerales, generalmente carbonato.

e) *Aluminotermia*: es un proceso de reducción, donde el reductor es aluminio.

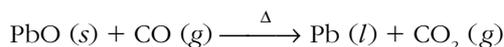
## 22. La cerusita es un mineral formado por carbonato de plomo (II). Escribe las reacciones correspondientes de calcinación y reducción que permiten obtener el metal puro. Calcula la masa de cerusita, al 45% de riqueza en carbonato, necesaria para conseguir 500 kg de plomo, si el rendimiento del proceso es del 60%.

Etapas:

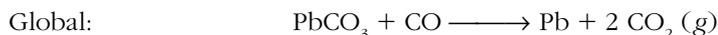
a) Calcinación:



b) Reducción:



que podemos sintetizar en:



Como la masa molar del Pb es 207,2 g/mol, los 500 kg ( $500 \cdot 10^3$  g) equivalen a:

$$500 \cdot 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{207,2 \text{ g}} = 2413 \text{ mol Pb}$$

que, si el rendimiento fuese del 100%, requerirán igual cantidad de  $\text{PbCO}_3$ . Como el rendimiento es menor, hace falta más cantidad de carbonato. En concreto:

$$\frac{100 \text{ mol}}{60 \text{ mol}} = \frac{x}{2413 \text{ mol}} ; x = 4022 \text{ mol PbCO}_3$$

En masa, esta cantidad equivale a:

$$4022 \text{ mol} \times 267,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,075 \cdot 10^6 \text{ g PbCO}_3$$

Pero como la cerusita solo tiene un 45% de riqueza en carbonato, se necesitará:

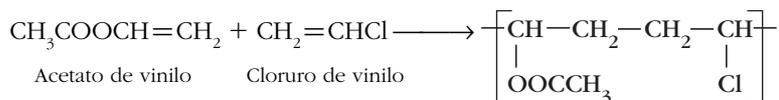
$$\frac{100 \text{ g mineral}}{45 \text{ g PbCO}_3} = \frac{y}{1,075 \cdot 10^6} ; y = 2,39 \cdot 10^6 \text{ g cerusita}$$

**23. Define brevemente los siguientes conceptos: a) polímero de condensación; b) homopolímero; c) copolímero; d) polimerización por reacción en cadena; e) elastómero; f) vulcanización.**

- a) *Polímero de condensación*: es aquel que resulta de ir incorporando a la cadena principal nuevos monómeros, y eliminando en cada paso una molécula más pequeña, generalmente agua.
- b) *Homopolímero*: polímero formado por un solo tipo de monómero.
- c) *Copolímero*: polímero formado por más de un tipo de monómero.
- d) *Polimerización por reacción en cadena*: es un mecanismo que tiene lugar en la polimerización de adición que suele constar de tres etapas: iniciación, propagación de la cadena y terminación.
- e) *Elastómero*: polímero capaz de deformarse y recuperar su forma inicial.
- f) *Vulcanización*: proceso por el cual se añade azufre a las cadenas poliméricas del caucho, mejorando así algunas de sus propiedades físicas.

**24. Los suelos de plástico suelen estar hechos de un copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo. Escribe la reacción del proceso.**

La reacción de polimerización es:

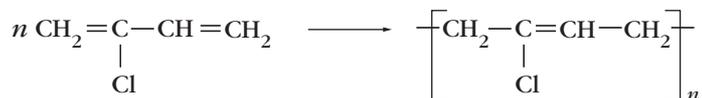


**25. El teflón, nombre comercial del politetrafluoroetileno, es un polímero utilizado como revestimiento antiadherente en utensilios de cocina. Escribe la reacción de polimerización a partir de su monómero, el 1,1,2,2-tetrafluoroeteno.**



**26. Escribe la reacción de formación del polímero de adición del 2-cloro-1,3-butadieno.**

La reacción de polimerización es:

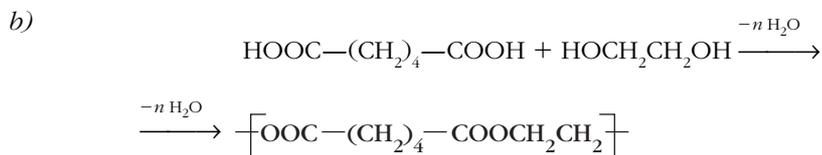
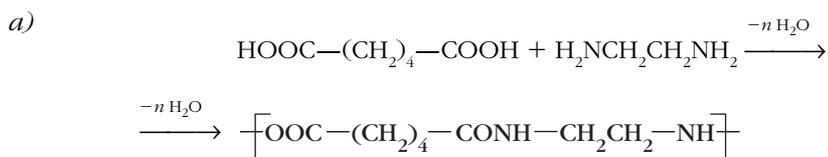


**27. Indica la diferencia entre un poliéster y una poliamida. ¿Son polímeros de adición o de condensación?**

Ambos son polímeros de condensación. Un poliéster se obtiene a partir de un ácido y un alcohol; y una poliamida, a partir de un ácido y una amina.

**28. Escribe la estructura del polímero resultante que se obtiene a partir de:**

- a) ácido hexanodioico + 1,2-etanodiamina
- b) ácido hexanodioico + 1,2-etanodiol



**29. Los óxidos de nitrógeno, denominados genéricamente como NO<sub>x</sub>, son agentes contaminantes. Menciona en qué procesos de los estudiados se emite alguno de estos gases.**

En primer lugar, en las combustiones. Como en estos procesos se utiliza aire en lugar de oxígeno puro, entre otros productos se forma óxido nítrico, NO, que posteriormente se oxida a dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>.

Además, el NO se forma en el método Ostwald de fabricación de ácido nítrico, aunque es una sustancia que se reutiliza, por lo que, en principio, no se emite a la atmósfera.

**30. ¿Qué es el desarrollo sostenible? ¿Por qué se ha planteado en esta época histórica?**

Es el desarrollo que tiene en cuenta las necesidades actuales de la sociedad, pero sin comprometer las necesidades de las generaciones venideras.

Este concepto, propio de nuestra época, surge porque el desarrollo tecnológico e industrial de nuestra sociedad está sobreexplotando los recursos naturales de los que disponemos. De aquí la necesidad de llegar a un equilibrio entre el desarrollo y el mantenimiento de los recursos (y del medio ambiente).

**31. Explica brevemente en qué consiste el efecto invernadero. ¿Qué gases lo producen? ¿Qué es el efecto invernadero anómalo o realzado?**

La atmósfera, entre otros efectos, es la responsable del mantenimiento de una temperatura moderada y estable en la superficie del planeta. Para ello, una serie de gases, principalmente dióxido de carbono y vapor de agua, retienen parte de la energía que nos llega del Sol en forma de radiación. Estos gases actúan igual que un invernadero, permitiendo el paso de radiación IR de onda corta y emitiendo radiación IR de onda larga.

La diferencia de energía se invierte en calentar el invernadero o, en nuestro caso, la superficie de la Tierra.

Este es el llamado **efecto invernadero natural**, imprescindible para la vida.

Sin embargo, un exceso de CO<sub>2</sub> en la atmósfera hace que se «retenga» demasiada radiación con el consiguiente aumento de la temperatura, claramente perjudicial. Sería el **efecto invernadero anómalo**.

### 32. Documentate sobre el origen del ozono troposférico.

La **troposfera** es la parte de la atmósfera más cercana a la superficie de la Tierra, y, por tanto, donde tienen lugar todos los procesos vitales.

Entonces, y de una forma muy resumida, podemos decir que el ozono, al ser un gas relativamente tóxico, es un contaminante en dicha zona.

El ozono no es un gas que se emita directamente por un determinado foco contaminante, sino que se forma a partir de otros contaminantes (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos) en presencia de radiación solar, por intrusiones del ozono estratosférico o por las descargas eléctricas de una tormenta.

### 33. a) Explica en qué consiste el fenómeno denominado lluvia ácida.

**b) Un agua de lluvia con pH ligeramente ácido (por ejemplo, 6,0), ¿se considera que es ácida? ¿Por qué?**

a) Fenómeno por el cual la presencia de óxidos de azufre y de nitrógeno en el agua de lluvia originan que esta tenga un pH inferior a su valor natural (del orden de 5,5-6).

b) No. La razón es que en la atmósfera hay  $\text{CO}_2$ , un gas con características ácidas, y que, al encontrarse de forma natural en el agua de lluvia, hace que esta tenga un pH ligeramente inferior a 7.

### 34. El ozono es considerado un contaminante en el aire que respiramos y se forma según la ecuación:



**Indica cuáles deben ser las condiciones de presión y temperatura para minimizar la formación de este compuesto.**

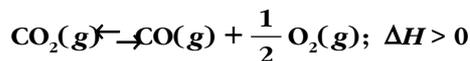
El equilibrio:



es un proceso que transcurre en fase gaseosa, con una disminución en el número de moles (o de moléculas) y que necesita calor (es endotérmico).

Por tanto, y según el principio de Le Châtelier, el proceso inverso, que sería el «favorable» en este caso, tendrá lugar a bajas temperaturas y si disminuimos la presión.

### 35. El $\text{CO}_2$ se descompone según la ecuación:



**¿Sería un buen método para obtener oxígeno y, además, eliminar el exceso de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera? ¿Por qué?**

No, porque se formaría también monóxido de carbono, CO, gas muy tóxico.

## Problemas de Selectividad

1. Explica brevemente el efecto invernadero y sus consecuencias atendiendo al esquema siguiente:

- a) ¿En qué consiste el efecto invernadero?
- b) El origen de los gases de invernadero y las consecuencias posibles para la vida del planeta.
- c) Estrategias para reducir las emisiones de los gases de invernadero asociadas a la actividad humana.

**Datos:** Números atómicos: Cu = 29; Ag = 47; Au = 79; F = 9; Cl = 17.

*Propuesto en la Comunidad Valenciana, en 2005*

- a) Se denomina **efecto invernadero natural** al fenómeno por el cual determinados gases que se encuentran en la atmósfera, como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), retienen parte de la energía que procede del Sol. Esta energía nos llega en forma de luz visible y radiación IR de onda corta. Parte de ella calienta la Tierra y el resto se emite como radiación IR de onda larga, que es «retenida» por los citados gases. Este fenómeno, similar al observado en un invernadero, de aquí su nombre, permite mantener la temperatura del aire y el suelo dentro de los límites que necesita la vida.
- b) El principal responsable del denominado efecto invernadero anómalo es el  $\text{CO}_2$ , que, sin embargo, es un gas imprescindible para la vida en la Tierra, ya que, junto al  $\text{H}_2\text{O}$ , es el responsable del efecto invernadero natural.

Pero una emisión excesiva de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, que procede del gran consumo de energía en nuestra sociedad (calefacciones antiguas en casas, industria, transporte y centrales eléctricas térmicas), así como de la quema de bosques y selvas, provoca el sobrecalentamiento de la Tierra, aspecto ya claramente negativo.

En los últimos 120 años, la temperatura media de la Tierra ha subido entre 0,3 °C y 0,6 °C, y los científicos esperan que continúe subiendo. Este hecho repercutirá en el clima, provocando un aumento del nivel del mar y unas condiciones climáticas más extremas.

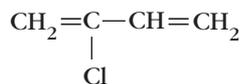
- c) Para solucionar este gravísimo problema, es necesario tomar, entre otras, las siguientes medidas:
  - Reducción de gasto energético (gravando el gasto excesivo).
  - Utilización de fuentes de energía renovables, minimizando, en la medida de lo posible, el uso de combustibles fósiles.
  - Mayor eficiencia en los procesos de producción.

En todos estos campos se han producido notables mejoras, pero todas se han visto compensadas negativamente por el aumento espectacular de las actividades que gastan energía y emiten gases, y por la desaparición de **sumideros** de  $\text{CO}_2$ ; es decir, de lugares capaces de absorber el gas, como son los bosques y las selvas.

**2. Indica la estructura del policloruro de vinilo (PVC), algún método de preparación, y resalta sus propiedades más significativas.**

*Propuesto en Navarra, en 2004.*

El policloruro de vinilo, PVC, es un polímero similar al polietileno, que se fabrica por el mecanismo de polimerización por radicales libres del cloruro de vinilo:



Es útil por su resistencia al fuego y al agua. Debido a su resistencia al agua, se utiliza para hacer perfiles de ventanas, impermeables y cortinas de baño, y, por supuesto, cañerías.

**3. Explica por qué se dice que el ozono es un gas beneficioso, pero, al mismo tiempo, también perjudicial para la vida en el planeta.**

*Propuesto en la Comunidad Valenciana, en 2007.*

El ozono, O<sub>3</sub>, es un gas muy interesante por su doble «personalidad». Es la sustancia responsable del olor que aparece en las tormentas con fuertes descargas eléctricas (olor a «tierra mojada»). Por ser un poderoso oxidante se emplea como bactericida, pero en el aire que respiramos, **ozono troposférico**, puede dañar seriamente los pulmones si está en una concentración alta y es considerado un contaminante.

Por el contrario, en las capas altas de la atmósfera, **ozono estratosférico**, es una sustancia vital para la vida terrestre, ya que nos protege de la radiación ultravioleta que procede del espacio exterior. La radiación UV puede producir cataratas, cáncer de piel y daños genéticos. Además, daña seriamente los ecosistemas terrestres y acuáticos.

El equilibrio natural de generación-destrucción de ozono estratosférico se ve alterado por la presencia de sustancias debidas a la actividad humana que catalizan su destrucción, provocando «agujeros en la capa de ozono», que son especialmente apreciables en las zonas polares.

Los agentes más peligrosos son los compuestos halogenados, como los CFCs, que liberan Cl y F por acción de la luz UV, y los óxidos de nitrógeno, NO y NO<sub>2</sub>.